

Untersuchungen zum Permeationsverhalten von Salzlaugen in Steinsalz bei der Endlagerung wärmeentwickelnder nuklearer Abfälle

Vom Fachbereich Maschinenbau
an der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Clemens Elliger

aus Frankfurt am Main

Berichterstatter

Prof. Dr.-Ing. Manfred J. Hampe

Mitberichterstatter

Prof. Dr.-Ing. Ulvi Arslan

Tag der Einreichung

01.11.2004

Tag der mündlichen Prüfung

11.01.2005

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und nur die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Ich habe bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen.

Clemens Elliger
Darmstadt, im September 2004

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	8
1 Einleitung	11
1.1 Einleitung und Problemstellung	11
1.2 Ziele dieser Arbeit	12
1.3 Aufbau der Arbeit	13
I Theoretischer Teil	15
2 Mechanische Prozesse	16
2.1 Grundlagen	16
2.1.1 Spannungszustand	16
2.1.2 Deformationszustand	18
2.2 Übersicht der Verformungsprozesse	21
2.3 Zeitunabhängige Verformung bei Steinsalz	23
2.3.1 Elastische Verformung	24
2.3.2 Elastische Energiedichte	27
2.3.3 Plastische Verformung	29
2.4 Zeitabhängige Verformung bei Steinsalz	32
2.4.1 Versetzungskriechen	33
2.4.2 Volumendiffusion	34
2.4.3 Korngrenzendiffusion	34
2.4.4 Drucklösung	35
2.5 Verformungsmechanismenkarte	36

3	Thermodynamische Prozesse	37
3.1	Relevante Thermodynamik der Flüssigphase	37
3.2	Relevante Thermodynamik der Festkörperphase	39
3.2.1	Oberflächenfreies System	39
3.2.2	Ebenes System mit Oberfläche	41
3.2.3	Gekrümmtes System mit Oberfläche	44
3.3	Beeinflussung der Gleichgewichtslage in einem Festkörper-Fluid-System	45
3.3.1	Spannungszustand des Festkörpers	45
3.3.2	Einfluss der Partikelgröße - Ostwaldreifung	47
3.4	Kristallisations- und Auflösungsmechanismen	50
3.4.1	Kristallisation	51
3.4.2	Auflösung und Übersättigung	54
4	Gesamtverhalten NaCl-System	57
4.1	Gesamtmodell und Diskussion	57
4.2	Relevanz für das Transportverhalten	59
5	Charakterisierung der Gefügestruktur	62
5.1	Grundlagen und Definitionen	62
5.2	Ausgewählte Methoden zur Porositätsbestimmung	65
5.2.1	Pyknometrisches Verfahren	65
5.2.2	Tränkungsverfahren	65
5.2.3	Instationäre Verfahren	67
5.3	Quecksilber-Porosimetrie	67
5.3.1	Methode	67
5.3.2	Messgrößen und Auswertegrößen	69
5.4	Mikroskopische Methoden	70
5.4.1	Lichtmikroskopische Untersuchungen	70
5.4.2	REM-Untersuchungen	71
6	Stofftransport	72
6.1	Grundlagen und Definitionen	72
6.2	Permeabilitätsmodelle	75
6.2.1	Ansatz nach Hagen-Poiseuille	75
6.2.2	Ansatz nach Carman-Kozeny	79
6.3	Modifizierter Potenzansatz	82

II	Experimenteller Teil	85
7	Probenmaterial und Probenherstellung	86
7.1	Mineralogische Analyse des Probenmaterials	86
7.2	Dichtebestimmung	86
7.3	Partikelanalyse durch Siebung	89
7.4	Herstellung der Probenkörper	91
7.5	Stoffeigenschaften der Strömungsfluide	93
7.5.1	Iso-Oktan	93
7.5.2	Stickstoff	93
7.5.3	Salzlösungen	93
7.5.4	Konditionierung der Strömungsfluide	95
7.6	Dichtemessung	95
7.7	Viskositätsmessung	95
8	Versuchsanlage zur Permeabilitäts-Porositätsmessung	98
8.1	Materialauswahl	99
8.2	Autoklaven	101
8.3	Förderelemente gesättigter Salzlösungen	103
8.3.1	Blasenspeicher als Förderelement	103
8.3.2	Membranmetallbalg	106
8.4	Messtechnik	107
8.4.1	Temperaturregelung	107
8.4.2	Druckmessung	107
8.4.3	Volumenstrommessung	107
8.4.4	Bestimmung der Kompaktion	108
8.5	Versuchsaufbau der Permeabilitätsmessung bei 90°C	112
8.6	Versuchsaufbau der Permeabilitätsmessung bei 130°C	115
III	Ergebnisse	118
9	Porenstruktur und Festkörpermatrix	119
9.1	Porenstrukturnegativ	120

9.2	Tränkungsmethode: Makroskopische Porositätsänderung	122
9.3	Optische Untersuchungen der Porenstruktur	125
9.3.1	Untersuchungen praeexperimenteller Proben	125
9.3.2	Untersuchungen postexperimenteller Proben	126
9.3.3	REM-Untersuchungen	128
9.4	Quecksilberporosimetrische Untersuchungen	130
9.4.1	Durchführung der Messungen	130
9.4.2	Messwerte	131
9.4.3	Bestimmung des Transportwiderstandes	136
9.4.4	Summenkurven - Intrusion und Extrusion	136
9.4.5	Porenverteilungskurven	139
9.5	Optische Untersuchungen der Gefügestruktur	143
9.5.1	Untersuchungen praeexperimenteller Proben	143
9.5.2	Untersuchungen postexperimenteller Proben	144
9.6	Partikelanalyse	146
9.7	Porenstrukturmodelle bei Steinsalz	147
10	Zeitliche Kriechverläufe	149
10.1	Versuchseinrichtung	149
10.2	Änderung der Gesamtdichte bei Kompaktion	149
10.3	Volumenkompression und Kriechraten	150
11	Zeitliche Permeabilitätsverläufe	157
11.1	Verhalten bei Durchströmung mit Isooktan	157
11.2	Verhalten bei Durchströmung mit Salzlaugen	160
11.3	Zeitliche Änderung der Permeabilitäten bei A9-Salzen	164
11.4	Zeitliche Änderung der Permeabilitäten bei A4-Salzen	170
12	Permeabilitäts-Porositäts-Korrelationen	173
12.1	Korrelation bei A9-Salze	173
12.1.1	Auftragung der Messwerte	173
12.1.2	Auswertung der Messwerte	175
12.1.3	Interpretation durch modifizierten Potenzansatz	176
12.1.4	Fehlerbetrachtung	183
12.1.5	Gültiger experimenteller Wertebereich	184
12.2	Korrelation bei A4-Salzen	187

13 Zusammenfassung	189
Literaturverzeichnis	191
Abbildungsverzeichnis	203
Tabellenverzeichnis	205
A Messwerte	206

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
a_i, A	Praepotentieller Koeffizient	$[\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$
a_i	Aktivität des Stoffes i	$[-]$
A	Fläche	$[\text{m}^2]$
b	Gitterkonstante	$[\text{m}]$
b_i	Porositätsexponent	$[-]$
c_i	Tortuositätsexponent	$[-]$
c_i	Konzentration des Stoffes i	$[\text{mol m}^{-3}]$
d_i	Schließungsexponent	$[-]$
d	Durchmesser	$[\text{m}]$
d_h	Hydraulischer Durchmesser	$[\text{m}]$
D_{ij}	Diffusionskoeffizient	$[\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$
e	Energiedichte	$[\text{J m}^{-3}]$
e	Elementarladung	$[\text{C}]$
E_A	Aktivierungsenergie	$[\text{J mol}^{-1}]$
E_{ijkl}	Elemente des Steifigkeitstensors	$[\text{GPa}]$
E_{Mad}	Madelungsenergie	$[\text{J mol}^{-1}]$
f	Madelungskonstante	$[-]$
G	Freie Enthalpie	$[\text{J}]$
h	Höhe	$[\text{m}]$
k	Permeabilität	$[\text{m}^2]$
k_1	Fitparameter Kriechverlauf	$[\text{s}^{-1}]$
k	Stoffdurchgangswiderstand, Stoffübergangswiderstand	$[\text{m s}^{-1}]$
L	Länge	$[\text{m}]$
m_1, m_2	Potenzexponent	$[-]$
m_i	Masse des Stoffes i	$[\text{kg}]$
\dot{m}	Massenstromdichte	$[\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$
\dot{m}	Massenstrom	$[\text{kg s}^{-1}]$
n	Stoffmenge	$[\text{mol}]$
N_A	Loschmidtzahl	$[\text{mol}^{-1}]$
p	Druck	$[\text{Pa}]$
p_a	Austrittsdruck	$[\text{Pa}]$
p_e	Eintrittsdruck	$[\text{Pa}]$
p_{mittel}	Mittlerer Druck	$[\text{Pa}]$
$p_{u,eff}$	Mittlerer effektiver Überlagerungsdruck	$[\text{Pa}]$
r	Radius	$[\text{m}]$
r_h	Hydraulischer Radius	$[\text{m}]$

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
S	Entropie	[J K ⁻¹]
S_I	Übersättigung	[-]
s, S	Oberfläche	[m ²]
S_0	Spezifische Oberfläche	[m ² g ⁻¹]
t	Zeit	[s]
\vec{t}	Spannungsvektor	[N m ⁻²]
T	Temperatur	[K]
T_m	Schmelztemperatur	[K]
U	Innere Energie	[J]
U^s	Innere Energie der Oberfläche	[J]
U_{elast}	Elastische Energie	[J]
\vec{v}	Mittlere Fluidgeschwindigkeit	[m s ⁻¹]
\dot{V}	Volumenstrom	[m ³ s ⁻¹]
V_i	Volumen des Körpers i	[m ³]
V_L	Lineare Abtragungsrate	[mm a ⁻¹]
V_m	Molares Volumen	[m ³ mol ⁻¹]
\dot{V}	Volumenstrom	[m ³ s ⁻¹]
x_i	Molenbruch des Stoffes i	[mol mol ⁻¹]
x	Koordinate	[m]
z_i	Ladungszahl	[-]

Griechische Symbole

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
α	Faktor des Anteils der leitfähigen an der zugänglichen Porosität	[-]
β	Faktors des Anteils der zugänglichen an der gesamten Porosität	[-]
γ	Schließungsfaktor	[-]
γ	Oberflächenbildungsarbeit	[J m ⁻²]
δ	Relativer Fehler	[-]
δ	Grenzflächendicke	[m]
Δ	Differenz	[-]
ϵ	Dehnung	[m m ⁻¹]
ϵ	Volumenverzerrung	[m ³ m ⁻³]
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante	[As (Vm) ⁻¹]
ϵ_{geschl}	Geschlossene Porosität	[-]

Griechische Symbole (Fortsetzung)

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
$\epsilon_{p,0}$	Gesamtporosität	[-]
ϵ_p	Zugängliche Porosität	[-]
$\epsilon_{p,tr}$	Transportporosität	[-]
ϵ_{Sack}	Sackporosität	[-]
$\underline{\epsilon}$	Dehnungstensor	
η	Dynamische Viskosität	[Pa s]
μ_i	Chemisches Potential der Komponente i	[J mol ⁻¹]
μ_i°	Chemisches Standardpotential der Komponente i	[J mol ⁻¹]
μ_F	Formfaktor	[-]
μ_L^2	Tortuosität	[-]
μ_p	Transportwiderstand	[-]
ρ_i	Dichte des Stoffes i	[g cm ⁻³]
$\rho_{Skelett}$	Skelettdichte	[g cm ⁻³]
$\pm\sigma$	Standardabweichung	[-]
σ_i	Oberflächenspannung des Stoffes i	[J m ⁻²]
σ_i^s	Oberflächenspannung des Stoffes i	[J m ⁻²]
σ	Spannung	[N m ⁻²]
$\underline{\sigma}$	Spannungstensor	
$\underline{\sigma}^s$	Spannungstensor der Oberfläche	

Kapitel 1

Einleitung

In der Bundesrepublik Deutschland ist die Endlagerung nuklearer Abfälle in tiefen geologischen Formationen im Wirtsgestein Steinsalz vorgesehen. Die Notwendigkeit der Endlagerung ist durch § 9a Abs. 3 des Atomgesetzes (AtG, [1]) begründet, worin eine gesetzliche Pflicht des Bundes zur Einrichtung von Anlagen zur Endlagerung statuiert wird. Anlagen zur sicheren Verwahrung von nuklearen Abfällen sollen auf dem Gebiet der Bundesrepublik ab dem Jahr 2030 genutzt werden.

1.1 Einleitung und Problemstellung

Im Rahmen der Sicherheitsbetrachtungen für ein Endlager für radioaktive Abfälle in Steinsalzformationen sind Untersuchungen zum Durchlässigkeitsverhalten der bergmännisch aufgefahrenen und wieder verfüllten Hohlräumen gegenüber Flüssigkeiten von besonderer Bedeutung.

Ein wichtiges Szenario in den Sicherheitsanalysen für ein Endlager für radioaktive Abfälle in Steinsalz stellt der nicht völlig auszuschließende Störfall „Wasser- und Laugeneinbruch in ein Endlager“ dar. Dabei kann die Lauge aus zwei Quellen stammen. Zum einen existieren nämlich sog. Urlaugen, die als Reste des Urmeeres in Steinsalzkavernen eingeschlossen sind. Zum anderen existieren sog. Taglaugungen. Sie entstehen beispielsweise dann, wenn Grundwasser in das Salzbergwerk eindringt und zum Fluten des gesamten Bergwerkes führt.

Als Basis für die hier dargestellten Untersuchungen wird unterstellt, dass der Wasser- und Laugeneinbruch in den Bereich von wärmeentwickelnden, nuklearen Abfällen erfolgt. Nukleare Abfälle mit einer hohen Wärmeentwicklung sind hauptsächlich abgebrannte Brennelemente, die direkt endgelagert werden, und hochaktive Abfälle aus der Wiederaufarbeitung von Brennelementen. Bei diesen Abfällen ist damit zu rechnen, dass durch temperaturbedingte hohe Korrosionsraten an den Abfallbinden Wasserstoff entsteht, der zu einem Druckaufbau im Einlagerungsbereich führen kann. Durch die zusätzliche Konvergenz

des Salzstockes kann ebenfalls ein Druckaufbau der Lauge stattfinden, der zur Mobilisierung der Abfälle an die Biosphäre führen kann. Bei einer Konvergenz reduziert sich das Hohlraumvolumen in Salzstöcken mit der Zeit, indem aus der Umgebung Steinsalz in die Kavitäten durch Kriechprozesse bis zum vollständigen Verschwinden einfließt.

Die Permeabilität der bergmännisch aufgefahrenen, wieder verfüllten und kompaktierten Hohlräume ist eine der maßgeblichen Parameter für den Stofftransport aus einem Endlager nach einem solchen möglichen Störfall. Im Rahmen der Sicherheitsbetrachtungen für ein Endlager für radioaktive Abfälle in Salzformationen sind deshalb Untersuchungen zum Durchlässigkeitsverhalten von besonderer Bedeutung.

In den Arbeiten von [2, 3, 4, 5] wurde die Durchlässigkeit von Steinsalz gegenüber Gasen und Laugen bei Temperaturen untersucht, die typisch für die Einlagerung von chemisch-toxischen bzw. nicht-wärmeentwickelnden radioaktiven Abfällen sind. Wie diese Untersuchungen zeigten, haben bei einem Laugezutritt Umlöse- und Rekristallisationseffekte bereits bei Raumtemperatur einen signifikanten Einfluss auf das zeitliche Durchlässigkeitsverhalten von Steinsalz. Der Einfluss einer erhöhten Temperatur durch wärmeproduzierende Abfälle wurde dort noch nicht berücksichtigt.

Da durch die erhöhten Temperaturen Umlöse- und Rekristallisationseffekte beeinflusst werden könnten, ist zu klären, ob es zu einer deutlichen Beeinflussung im Transportverhalten der Salzlaugen kommt.

Zur Beschreibung des Stofftransportes dienen sog. Permeabilitäts-Porositäts-Korrelationen. Da die Permeabilität eine petrophysikalische Größe ist, die ausschließlich durch die Eigenschaften des porösen Mediums bestimmt wird, ist zu vermuten, dass eine temperaturbedingte Einflussnahme auf die Permeabilität letztlich auf eine Änderung der spezifischen Porenstruktur zurückzuführen ist. Eine Quantifizierung einer möglichen Temperaturabhängigkeit liefert daher wichtige Informationen für die Beurteilung der Barrierewirkung des Versatzmaterials im Bereich der Endlagerung von hochradioaktiven Abfällen und Brennelementen beim Zutritt von Salzlauge. Die in diesen Einlagerungsbereichen noch bestehenden Unsicherheiten bezüglich des Temperatureinflusses auf die Durchlässigkeit werden durch diese Arbeit beseitigt.

Die Ergebnisse sollen einen Beitrag bei der Lösung praktischer Fragen zur Langzeitsicherheit von Endlagern für radioaktive Abfälle in Salzformationen liefern.

1.2 Ziele dieser Arbeit

Das in dieser Arbeit betrachtete System ist ein Modellsalzkerne, der aus gepressten Steinsalzpartikeln mit definierter Porosität besteht und dieselbe Durchlässigkeits-Gefüge-Eigenschaft besitzt wie der Einlagerungsbereich eines Endlagers. Die Steinsalzpartikel entstammen einer losen Schüttung aus dem Versuchsbergwerk Asse. In den Versuchen zur Messung der Durchlässigkeit werden die Modellsalzkerne bis zu 10 MPa hydrostatisch belastet und bis zu einer Temperatur von 130°C erwärmt, um die Verhältnisse im Einlagerungsbereich in

der Nähe von wärmeentwickelnden, nuklearen Abfällen nachzustellen. Bei isothermen und isobaren Bedingungen werden die Modellsalzkerne dann mit gesättigter und entsprechend temperierter Salzlösung durchströmt und die permeierenden Volumenströme in Abhängigkeit der Druckdifferenz des Fluids gemessen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchzuführenden Untersuchungen sollen den Einfluss der Temperatur auf das Permeabilitäts- und Porositätsverhalten von Steinsalz quantifizieren, indem diese Kenndaten für die Modellierung der Ausbreitungsvorgänge von Lauge im Einlagerungsbereich wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle erarbeitet werden.

Insbesondere soll dabei der Temperatureinfluss auf

- die zeitliche Porositätsänderung durch Kompaktion,
- die zeitliche Permeabilitätsänderung und
- die Permeabilitäts- und Porositätskorrelation

untersucht werden.

Da Veränderungen des Durchlässigkeitsverhaltens in einer Veränderung der Porenstruktur zu suchen sind, werden parallel zu den Durchlässigkeitsuntersuchungen Laboruntersuchungen zum Porenraum und der Gefügestruktur durchgeführt. Dabei interessiert in erster Linie die Änderung des Porenraums während des Durchströmens mit Salzlauge. Durch die verschiedenen Untersuchungsmethoden (Quecksilberporosimetrie, optische Untersuchungen) soll ein Modell für die Porenstruktur vor und nach dem Durchströmen mit Salzlauge abgeleitet werden, durch das die Basis für die Interpretation der Ergebnisse der Durchlässigkeitsuntersuchungen geschaffen wird.

1.3 Aufbau der Arbeit

Im Teil I der Arbeit werden die prinzipiellen Mechanismen, die bei den Versuchsbedingungen auftreten können, dargestellt. Dazu wird zwischen mechanischen und thermodynamischen Mechanismen unterschieden.

In Kapitel 2 werden relevante Mechanismen der Mechanik besprochen, die auf eine Verformungsänderung der Kristalle und dem Gefüge infolge der Einwirkung mechanischer Kräfte beruhen.

Die thermodynamischen Mechanismen erklären in Kapitel 3 das Bestreben des Systems, von einem Zustand des Ungleichgewichtes bzw. erhöhter freier Enthalpie G in einen Gleichgewichtszustand bzw. Zustand minimaler freier Enthalpie zu gelangen. Dabei wird insbesondere der Einfluss der anwesenden mechanischen Kräfte auf das thermodynamische Gleichgewicht berücksichtigt.

In Kapitel 4 werden diese Mechanismen zu einem Modell kombiniert, und aufgrund der entwickelten Theorie können Aussagen über Tendenzen des Systemverhaltens getroffen werden, die als Interpretationshilfe bei den Experimenten dieser Arbeit dienen.

Die relevanten Analysemethoden zur Charakterisierung des Systems werden in Kapitel 5 vorgestellt. Dazu gehören mikroskopische Untersuchungen des Steinsalzgefüges vor und nach Durchströmen mit Salzlösungen. Mit quecksilberporosimetrischen Untersuchungen können Aussagen über geometrische Parameter des Porenraums getroffen werden.

In Kapitel 6 werden die theoretischen Grundlagen für die Beschreibung des Stofftransports der Salzlauge bei den Durchströmungsversuchen geschaffen. Dabei werden verschiedene theoretische Ansätze für Permeabilitäts-Porositäts-Korrelationen vorgestellt. Es wird gezeigt, dass sich sämtliche Permeabilitäts-Porositäts-Korrelationen bei zeitlicher Veränderung der Porenstruktur durch z.B. Porenverschluss als Potenzfunktionen darstellen lassen. Anschließend wird ein Potenzansatz für die Permeabilitäts-Porositäts-Korrelationen in Steinsalz hergeleitet, der erlaubt, Schließungsphänomene des Porennetzwerkes in Steinsalz als Veränderung der Porenstruktur zu beschreiben.

Die experimentelle Durchführung folgt im Teil II dieser Arbeit. In Kapitel 7 wird das Ausgangsmaterial für die Herstellung der Modellsalzkerne durch mineralogische und Sieb-analyse analysiert. Anschließend wird das Verfahren der Herstellung der Modellsalzkerne beschrieben.

Kapitel 8 stellt die Laboranlage zur Durchführung der Durchströmungsexperimente vor, die die Permeabilität und die isostatische Kompaktion von Salzkernen bis zu einer Temperatur von 150°C und einem Überlagerungsdruck bis 200 bar bestimmen kann. Dabei wird insbesondere auf die Korrosionsproblematik von Salzlauge eingegangen.

Im Teil III der Arbeit werden die erhaltenen Ergebnisse interpretiert. In Kapitel 9 werden die experimentellen Befunde zum Porenraum und Gefüge von Steinsalz vor und nach dem Durchströmen mit Salzlauge vorgestellt. Dabei werden die experimentellen Ergebnisse zur Herleitung von charakteristischen Porenstrukturmodellen für Steinsalz genutzt.

In Kapitel 10 werden die zeitlichen Kriechverläufe in Abhängigkeit der Temperatur vorgestellt und diskutiert.

Kapitel 11 bespricht die zeitlichen Permeabilitätsänderungen unter hohen Temperaturen und errechnet aus den experimentellen Ergebnissen Verschlusszeiten, bei denen ein signifikanter Stofftransport von Salzlauge durch das Salzgestein nicht mehr stattfindet.

In Kapitel 12 wird die zeitliche Porositätsabnahme mit der zeitlichen Permeabilitätsabnahme zu probenspezifischen Permeabilitäts-Porositäts-Korrelationen kombiniert. Es wird untersucht, inwieweit die Temperatur einen Einfluss auf diese Korrelationen besitzt. Dabei wird der hergeleitete Potenzansatz auf die experimentellen Ergebnisse angewendet, wodurch sich das kontinuierliche Schließen von Teilen des Porennetzwerkes berechnen lässt. Die Schließungsfunktionen der untersuchten Steinsalzproben werden in Abhängigkeit der Gesamtporosität graphisch aufgetragen.

Teil I

Theoretischer Teil

Kapitel 2

Mechanische Prozesse

2.1 Grundlagen

2.1.1 Spannungszustand

Der Cauchysche Spannungstensor $\underline{\sigma}$ gibt den Spannungszustand eines beliebigen Punktes in einem Kontinuum an

$$\underline{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

mit den Elementen σ_{ij} ; der Index i gibt dabei die Richtung der Flächennormalen, der Index j die Richtung der Kraft in die drei Richtungen des kartesischen Koordinatensystems an (Abb. 2.1).

Jeder Spannungstensor kann in ein sog. Hauptspannungs-Achsensystem transformiert werden. Es existieren für einen Spannungszustand in einem Punkt drei aufeinander senkrecht stehende Ebenen, in denen der Schubspannungsanteil Null ist und nur Normalenspannungen wirken. Der resultierende Spannungstensor besitzt dann nur noch Diagonalelemente $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$, die Nicht-Diagonalelemente sind Null.

Für die Komponenten eines Spannungsvektors \vec{t}_n in einer beliebig orientierten Ebene dA mit dem Normalenvektor \vec{n} gilt bei Wahl einer Hauptspannungs-Koordinatensystems für die Komponenten des Spannungsvektors (Abb. 2.2):

$$\vec{t}_n = \begin{pmatrix} \sigma_1 n_1 \\ \sigma_2 n_2 \\ \sigma_3 n_3 \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

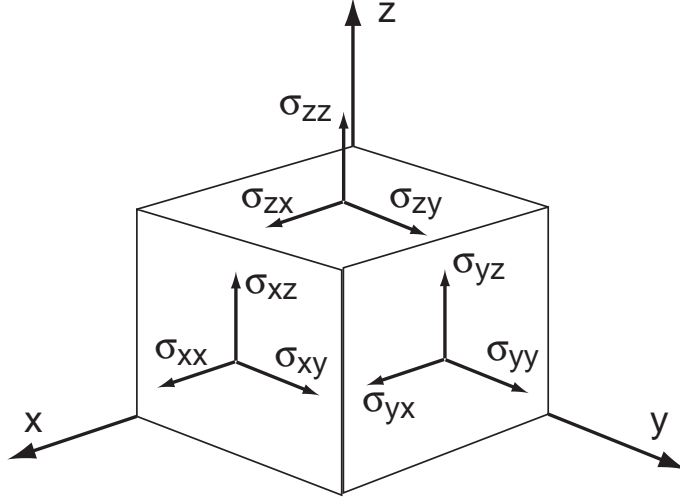


Abb. 2.1: Komponenten des Spannungstensors

Für den Betrag des Spannungsvektors \vec{t}_n gilt dann:

$$|\vec{t}_n| = t_n = \sqrt{\sigma_1^2 n_1^2 + \sigma_2^2 n_2^2 + \sigma_3^2 n_3^2} \quad (2.3)$$

Jeder Spannungsvektor \vec{t}_n einer Ebene kann man sich aus einem Normalspannungsvektor $\vec{\sigma}_n$ und einem Schubspannungsvektor $\vec{\tau}_n$ zusammengesetzt denken. Für die Beträge dieser Vektoren gilt:

$$\tau_n = \sqrt{\sigma_n^2 + t_n^2} \quad (2.4)$$

und

$$\sigma_n = \sigma_1 n_1^2 + \sigma_2 n_2^2 + \sigma_3 n_3^2 \quad . \quad (2.5)$$

Der Spannungstensor $\underline{\sigma}$, der in das Hauptspannungs-Koordinatensystem transformiert ist, kann zerlegt werden in in einen sog. hydrostatischen und einen sog. deviatorischen Anteil [11]:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} (\sigma_1 - \sigma_0) & 0 & 0 \\ 0 & (\sigma_2 - \sigma_0) & 0 \\ 0 & 0 & (\sigma_3 - \sigma_0) \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

Der erste Summand, der auch als Kugeltensor bezeichnet wird, repräsentiert den hydrostatischen Term (es existieren keine Schubspannungen) mit

$$\sigma_0 = -p = \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) = \frac{1}{3} \text{Sp } \underline{\sigma} \quad . \quad (2.7)$$

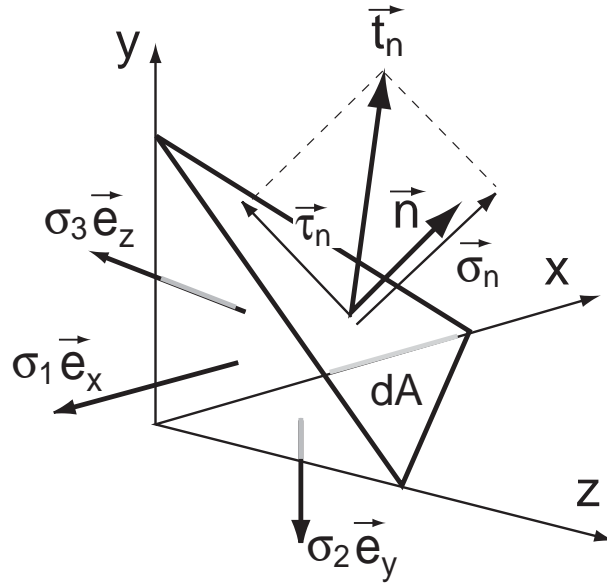


Abb. 2.2: Differentieller Spannungstetraeder. Der Spannungsvektor der Fläche dA wird in eine Schubspannungs- und eine Normalspannungskomponente aufgeteilt.

Der zweite Summand aus Gl. 2.6 ist der sog. deviatorische Term oder Spannungsdeviator. Der Spannungsdeviator verursacht bei elastischer Verformung (Kap. 2.3.1) Scherung bei Volumenkonstanz. Der hydrostatische Term verursacht hingegen eine Verformung infolge einer Volumenänderung (nur bei Isotropie).

Für die Zerlegung eines beliebigen Spannungstensors in einen hydrostatischen und deviatorischen Anteil gilt [36]

$$\underline{\sigma} = \left(\frac{1}{3} \text{Sp } \underline{\sigma} \underline{1} \right) + \left(\underline{\sigma} - \frac{1}{3} \text{Sp } \underline{\sigma} \underline{1} \right) . \quad (2.8)$$

2.1.2 Deformationszustand

Die Verformung eines Kontinuums wird durch den infinitesimalen Dehnungstensor $\underline{\epsilon}$ beschrieben, der analog dem Spannungstensor den Verformungszustand in einem Punkt darstellt

$$\underline{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} . \quad (2.9)$$

Bei infinitesimalen Dehnungen werden die ϵ_{ij} durch den Gradienten des Verschiebungsvektors \vec{u} (Abb. 2.3) eines materiellen Punktes in linearisierter Form beschrieben. Bei

endlichen Dehnungen müssen darüberhinaus geometrische Nichtlinearitäten berücksichtigt werden [7].

Die Elemente $\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz}$ des Dehnungstensors $\underline{\epsilon}$ sind die Dehnungen in die Koordinatenrichtungen, die in Form des Gradienten des Verschiebungsvektors \vec{u} dargestellt werden:

$$\epsilon_{xx} = \frac{\partial u_x}{\partial x}, \quad \epsilon_{yy} = \frac{\partial u_y}{\partial y}, \quad \epsilon_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z} \quad . \quad (2.10)$$

Die Dehnungen aufgrund scherender Verformung sind $\epsilon_{xy}, \epsilon_{xz}, \epsilon_{yz}$ und werden durch die halben Scherwinkel definiert:

$$\epsilon_{xy} = \frac{1}{2} \gamma_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) \quad , \quad (2.11)$$

$$\epsilon_{xz} = \frac{1}{2} \gamma_{xz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right) \quad , \quad (2.12)$$

$$\epsilon_{yz} = \frac{1}{2} \gamma_{yz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_y}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial y} \right) \quad . \quad (2.13)$$

Der gesamte Scherwinkel γ_{kl} einer Ebene ist dabei die Summe (Abb. 2.3) aus den Teilscherwinkeln $\alpha + \beta$.

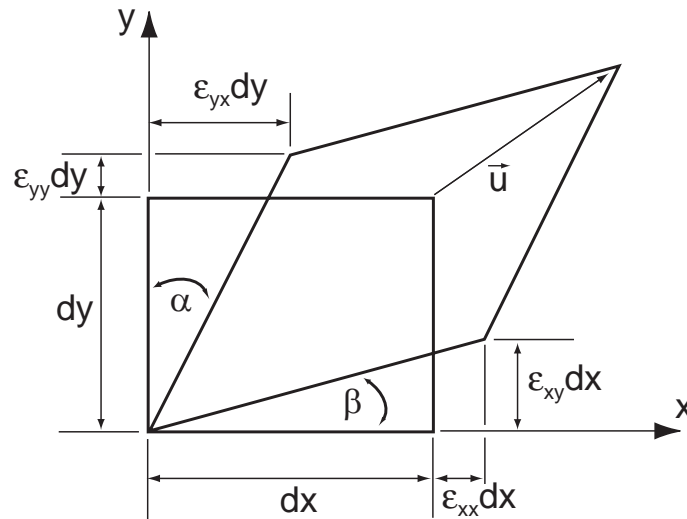


Abb. 2.3: Verformung eines Körpers in der x-y-Ebene

Wie beim Spannungstensor $\underline{\sigma}$ kann auch beim Dehnungstensor $\underline{\epsilon}$ die Lage des Koordinatensystems so gewählt werden, dass die sog. Hauptdehnungen mit den Richtung der Hauptachsen des Koordinatensystems übereinstimmen. Der Dehnungstensor besitzt dann

nur noch die Elemente der Hauptdehnungsrichtungen

$$\begin{bmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_3 \end{bmatrix} . \quad (2.14)$$

Der Dehnungstensor kann in einen Anteil zerlegt werden, der die gestaltgetreue Volumendeformation beschreibt und einen Anteil, der die volumengetreue Gestaltdeformation beschreibt (Deviator) als

$$\underline{\epsilon} = \left(\frac{1}{3} \text{Sp } \underline{\epsilon} \underline{1} \right) + \left(\underline{\epsilon} - \frac{1}{3} \text{Sp } \underline{\epsilon} \underline{1} \right) , \quad (2.15)$$

bzw. in einem Hauptachsensystem zu

$$\begin{bmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} (\epsilon_1 - \epsilon_0) & 0 & 0 \\ 0 & (\epsilon_2 - \epsilon_0) & 0 \\ 0 & 0 & (\epsilon_3 - \epsilon_0) \end{bmatrix} . \quad (2.16)$$

Mit dem Spannungs- und Deformationstensor kann der mechanische Zustand eines Kontinuums ausreichend beschrieben werden. Materialien verhalten sich nun unterschiedlich bezüglich des Zusammenhangs der Deformationen und den im Kontinuum wirkenden Spannungen. Der Zusammenhang zwischen Spannungen und Dehnungen in unterschiedlichen Verformungsmechanismen wird in den folgenden Abschnitten besprochen.

2.2 Übersicht der Verformungsprozesse

In der Systematik der Verformungsmechanismen wird die Gesamtverformung, die durch den Dehnungstensor $\underline{\epsilon}$ beschrieben wird, unterteilt in eine zeitabhängige und eine zeitunabhängige Verformung [7]. Darunter werden wiederum die elastische, plastische und viskose (viskoelastische und -plastische) Verformung subsummiert (Abb. 2.4).

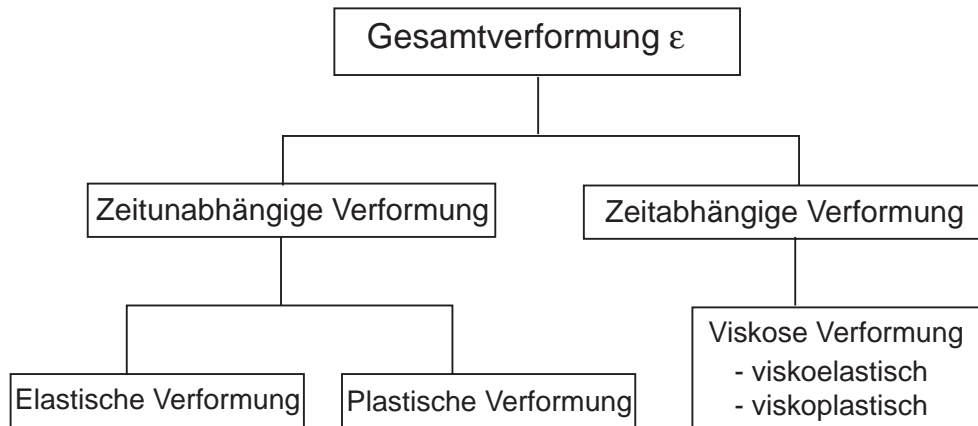


Abb. 2.4: Einteilung der auftretenden Verformungsmechanismen

Zeitunabhängige Verformungen des Materials treten instantan bzw. laufen in zeitlich sehr kleinen Größenordnungen bis zu Sekunden ab und werden so von den zeitabhängigen Verformungen abgegrenzt, die in einer Größenordnung von Stunden ablaufen können. Es wird bei allen Verformungsarten zwischen einer elastischen Verformung, bei deren Entlastung wieder der Ausgangsverformungszustand eingenommen wird, und einer plastischen Verformung, bei deren Entlastung eine bleibende Verformung bleibt, unterschieden. Folgende Mechanismen spielen bei den Verformungsarten eine Rolle:

Die elastische Verformung beruht bei atomarer Sicht auf dem Mechanismus der Annäherung von Atomen in einem Potentialfeld [11]. Makroskopisch wird sie durch einen linearen Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung beschrieben.

Bei der plastischen Verformung, das auch als Fließen bezeichnet wird, handelt es sich entweder um einen Bruchvorgang oder einen Verfestigungsvorgang. Bei einem Bruchvorgang werden irreversibel Bindungskräfte von Atomlagen überwunden und die Atomlagen voneinander wegbewegt. Bei einem Verfestigungsvorgang werden Versetzungen erzeugt, indem Atomlagen aneinander vorbeigleiten. Dabei kommt es auch zu einem Aufstauen und einer „Speicherung“ von Versetzungen.

Zeitabhängige, viskose Verformungsvorgänge werden als Kriechprozesse bezeichnet. Dabei tritt Verformung auf, deren Ursachen Transportprozesse auf atomarer Ebene sind z.B. Festkörperdiffusion von Leerstellen. Man unterscheidet beim Kriechen viskoelastische und viskoplastische Vorgänge. Viskoelastische Vorgänge sind solche Verformungsprozesse, bei

denen sich eine elastische Verformung bei Spannungsbeanspruchung zeitlich entwickelt. Bei Spannungsverminderung kehrt sich die Verformung um und das Material erreicht wieder den Ausgangsverformungszustand. Viskoplastische Vorgänge zeichnen sich durch zeitabhängige Verformungsprozesse aus, die mit einer bleibenden Verformung verbunden sind.

Speziell in Steinsalz sind die Verformungsmechanismen von granulearem Steinsalz, das aus Partikeln besteht, in der folgenden Übersicht dargestellt:

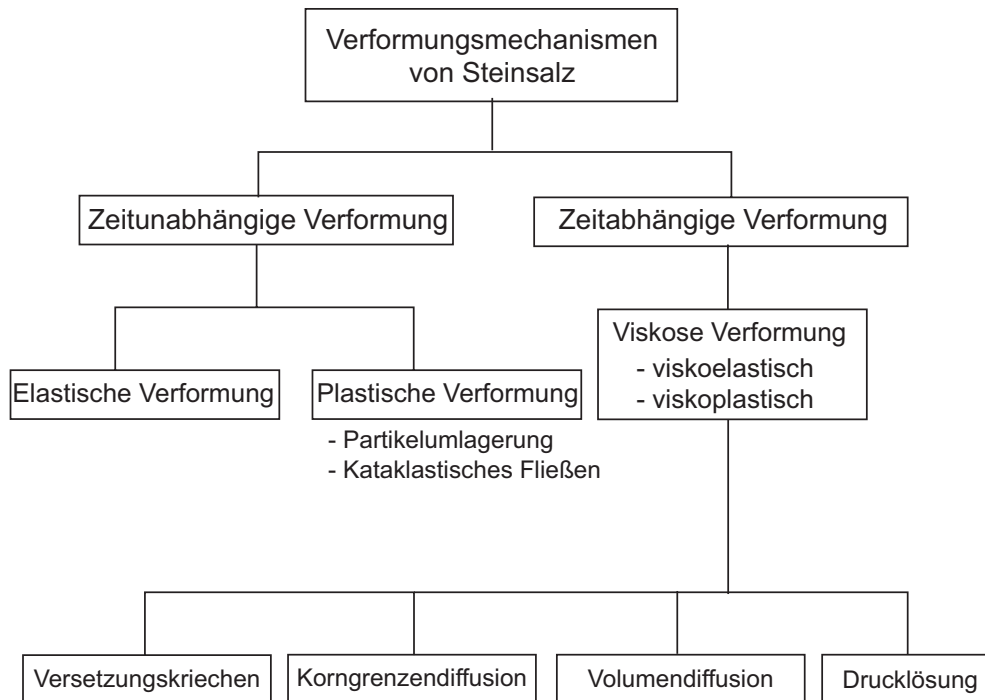


Abb. 2.5: Einteilung der auftretenden Verformungsmechanismen bei Steinsalz (nach [8])

Alle Mechanismen aus Abb. 2.5 sind in dieser experimentellen Arbeit relevant und werden in den nachfolgenden Kapiteln besprochen. Ein zentraler, atomarer Mechanismus ist die Entstehung von nieder- und höherdimensionalen Defekten und ihre Rolle bei plastischer und viskoser Verformung; Defekte werden in den relevanten Kapiteln besprochen.

2.3 Zeitunabhängige Verformung bei Steinsalz

Bei der Beschreibung von zeitunabhängiger elastischer und plastischer Verformung von Werkstoffen werden zunächst experimentelle Verfahren herangezogen. Beim einachsigen Zugversuch wird eine Probe in einer mechanischen Prüfmaschine mit konstanter Geschwindigkeit verlängert. Aus der gemessenen Kraft wird die auf den Ausgangsquerschnitt bezogene Nennspannung σ gegen die Dehnung der Probe ($\epsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$) in einem sogenannten Spannungs-Dehnungsdiagramm aufgetragen (Abb. 2.6). Bei duktilen Werkstoffen beobachtet man einen linearen, elastischen Bereich zu Beginn des Versuches; bei plötzlicher Entlastung im elastischen Bereich nimmt das Material seinen Ausgangszustand wieder an. An der Streckgrenze (R_p) geht der elastische Verformungsbereich in den plastischen über. Das Maximum der Spannung im plastischen Bereiches kennzeichnet die Zugfeste des Werkstoffes (R_m); die Spannung fällt danach bis zum Erreichen der Bruchdehnung ab. Bei plötzliche Entlastung des Materials im plastischen Bereich bleibt eine Restverformung des Werkstoffes bestehen.

Spröde Werkstoffe wie Ionenkristalle (z.B. NaCl) besitzen im Zugversuch keinen ausgeprägten plastischen Bereich. Vielmehr setzt der Bruch des Werkstoffes unmittelbar nach Erreichen der Streckgrenze ein (Abb. 2.6).

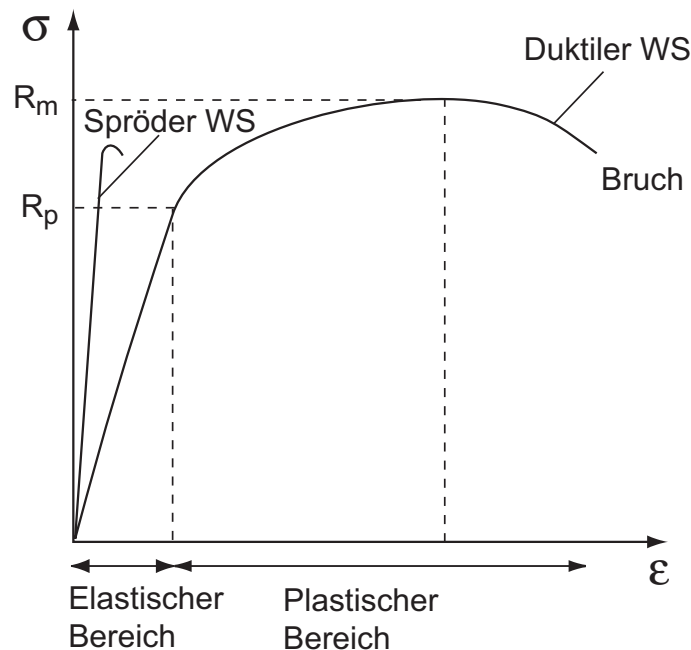


Abb. 2.6: Spannungs-Dehnungs-Diagramm; WS = Werkstoff

2.3.1 Elastische Verformung

Bei der reversiblen elastischen Verformung eines Kontinuums wird ein linearer Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung angenommen. Dabei wird die Verformung des Festkörpers jedoch unterschiedlich sein, wenn die angreifenden Kräfte senkrecht (Zug oder Druck) oder parallel (Scherung) zur Oberfläche wirken. Die Proportionalitätskonstante zwischen Spannung und Dehnung ist im eindimensionalen Fall die sog. Hooksche Federkonstante.

Im dreidimensionalen Fall unter Benutzung des Spannungstensors $\underline{\sigma}$ und Dehnungstensors $\underline{\epsilon}$ ist der Proportionalitätsterm der Steifigkeitstensor mit den Elementen E_{ijkl} (Tensor der elastischen Konstanten)

$$\sigma_{ij} = E_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (2.17)$$

und den Indices i, j, k, l mit den Koordinatenrichtungen x, y, z . Da aber gilt, dass $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ und $\epsilon_{kl} = \epsilon_{lk}$ (s.o.), reduziert sich die Zahl der Komponenten von $3^4 = 81$ auf 36. Ferner beträgt die Energiedichte e [9, 10]:

$$e = \frac{1}{2} E_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \quad . \quad (2.18)$$

Das Produkt $\epsilon_{ij} \cdot \epsilon_{kl}$ ist bezüglich des Vertauschens der Indices invariant, so dass auch für E_{ijkl} die Symmetrie

$$E_{ijkl} = E_{jikl} = E_{ijlk} = E_{klij} \quad (2.19)$$

gilt.

Es existieren nunmehr 21 unabhängige Komponenten des symmetrischen ($E_{mn} = E_{nm}$) Steifigkeitstensors, die das System eindeutig in allen theoretisch möglichen σ - ϵ -Beziehungen beschreiben:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_{11} & E_{12} & E_{13} & E_{14} & E_{15} & E_{16} \\ E_{21} & E_{22} & E_{23} & E_{24} & E_{25} & E_{26} \\ E_{31} & E_{32} & E_{33} & E_{34} & E_{35} & E_{36} \\ E_{41} & E_{42} & E_{43} & E_{44} & E_{45} & E_{46} \\ E_{51} & E_{52} & E_{53} & E_{54} & E_{55} & E_{56} \\ E_{61} & E_{62} & E_{63} & E_{64} & E_{65} & E_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

mit den Indices

$$1 = xx, \quad 2 = yy, \quad 3 = zz, \quad 4 = yz, \quad 5 = zx, \quad 6 = xy \quad . \quad (2.21)$$

Infolge von Symmetriebedingungen geometrischer Körper reduziert sich die Anzahl unabhängiger Komponenten weiter. Dabei wird durch geschickte Wahl der Lage des (kartesischen) Koordinatensystems versucht, mit den Symmetrieeigenschaften des Körpers eine

möglichst kleine Anzahl von Komponenten des Steifigkeitstensors für die Beschreibung einer verformenden Veränderung zu erzeugen. Bei einem kubischen System wird der Koordinatenursprung in den Schwerpunkt des Kubus gelegt, die Koordinatenachsen verlaufen parallel zu den Kanten des Kubus. Über Symmetriebedingungen errechnen sich nur noch drei unabhängige Komponenten des Steifigkeitstensors [9, 10]:

$$E_{11} = E_{22} = E_{33} \quad , \quad (2.22)$$

$$E_{12} = E_{13} = E_{23} \quad , \quad (2.23)$$

$$E_{44} = E_{55} = E_{66} \quad . \quad (2.24)$$

Alle anderen Komponenten betragen Null. Hierbei beschreiben E_{11} (und ihre Äquivalente) den σ - ϵ -Zusammenhang der Längenänderung, E_{12} (und ihre Äquivalente) eine Querkontraktion und E_{44} (und ihre Äquivalente) die Scherung. Für einen NaCl-Einkristall betragen die Werte der Steifigkeitskoeffizienten (aus [11], Werte in GPa):

$$E_{11} = 48,6 \quad , \quad E_{12} = 11,9 \quad , \quad E_{44} = 12,8 \quad . \quad (2.25)$$

Diese Betrachtungen beziehen sich auf Einkristalle. Dagegen können polykristalline Körper, die aus einer genügend großer Gesamtheit von Kristalliten besteht, als isotrope Körper betrachtet werden, und die Richtungsabhängigkeit der Steifigkeitskoeffizienten geht verloren. Indem gefordert wird, dass der Steifigkeitstensor invariant bezüglich beliebiger Drehung ist, gilt dann für die Steifigkeitskoeffizienten der Zusammenhang [11]:

$$E_{11} = E_{12} + 2 E_{44} \quad (2.26)$$

Es existieren darüberhinaus für isotrope Körper drei elastische, phänomenologische Kenngrößen für spezielle Belastungsfälle: Elastizitätsmodul E , Schubmodul G und der Querkontraktionszahl ν . Der Elastizitätsmodul E ist definiert bei uniaxialer Verformung zu

$$E = \frac{\sigma_{xx}}{\epsilon_{xx}} \quad , \quad (2.27)$$

der Schubmodul G bei reiner scherenden Verformung zu

$$G = \frac{\sigma_{xy}}{\epsilon_{xy}} \quad (2.28)$$

und die Querkontraktionszahl ν zu

$$\nu = \frac{|\epsilon_{yy}|}{\epsilon_{xx}} \quad . \quad (2.29)$$

Diese Größen sind über die Beziehung

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (2.30)$$

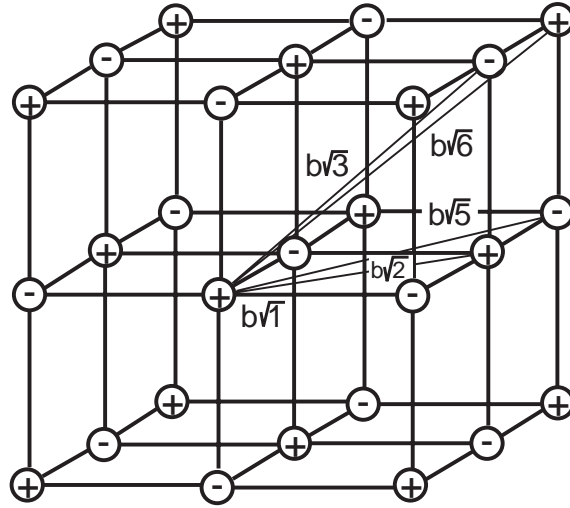


Abb. 2.7: Zur Bestimmung der Gitterenergie werden die nächsten Abstände zu den Nachbarn bestimmt; b ist hier die halbe Gitterkonstante (nach [38])

voneinander abhängig. Es sind also zwei elastische Kenngrößen zur eindeutigen Beschreibung isotroper Körper ausreichend. Diese elastischen, phänomenologischen Kenngrößen können experimentell bestimmt und aus Ihnen die Steifigkeitskoeffizienten eines isotropen Körpers berechnet werden (z.B. [7]).

Aus atomistischer Sicht lässt sich elastische Verformung bei einem Ionenkristall als Veränderung der Ionenabstände in dem Kraftfeld des Gitters beschreiben. In der klassischen Herleitung der Gitterenergie durch Coulombsche Wechselwirkungen von Punktladungen [38] werden die Abstände von einem willkürlichen Zentralion zu An- und Kationen bestimmt; die Ionen können sich durch die Anwesenheit der Ionen-Orbitale nicht durchdringen. Die an- bzw. abstoßenden Beiträge werden in einem Coulombansatz für Ionen mit der Ladungszahl $z_i = 1$ in einer geometrischen Reihe entwickelt

$$E_{Mad} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.31)$$

$$= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} N \frac{2e^2}{a} \left(-\frac{6}{\sqrt{1}} + \frac{12}{\sqrt{2}} - \frac{8}{\sqrt{3}} + \dots \right) \quad (2.32)$$

$$= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} N \frac{2e^2}{a} f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} N \frac{e^2}{b} \quad (2.33)$$

mit ϵ_0 der elektrischen Feldkonstanten, N der Anzahl der betrachteten Ionen, e der Elektronenladung, r_{ij} dem Abstand eines Zentralions zu den benachbarten Ionen, $b = \frac{a}{2}$ der Gitterkonstanten und $f = 1,748$ der Madelungkonstante für kubisch-flächenzentrierte Systeme.

Dadurch erhält man für die sog. Madelungenergie E_{Mad} als Maß für die molare Festkörperenergie für beliebige Ionenkristalle:

$$E_{Mad} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} N_A \frac{z_1 z_2 e^2}{b} f \quad (2.34)$$

mit z_i der Ladungszahl und f der spezifischen Madelungskonstante.

Durch elastische Verformung verändern sich die Abstände der Ionen zueinander und damit auch die Gitterkonstante b , wodurch die Madelungenergie ansteigt. Mit diesem Ansatz lässt sich also die Verformungs- bzw. Kompressionsarbeit näherungsweise bestimmen. Bei weiterer Verfeinerung müssen abstoßende Wechselwirkungseffekte berücksichtigt werden, da sich die Orbitale der Ionen, die Edelgaskonfiguration besitzen, nicht durchdringen können. Desweiteren kommen noch Dispersionswechselwirkungen durch induzierte Dipole infolge Fluktuationen der Orbital-Elektronendichteverteilung hinzu, die eine anziehende Wirkung besitzen [11, 23, 38].

2.3.2 Elastische Energiedichte

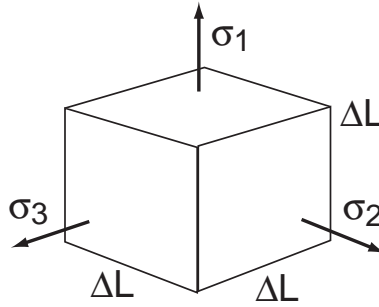


Abb. 2.8: Infinitesimales Volumenelement mit den Hauptspannungen σ_i

In Vorbereitung auf die thermodynamischen Betrachtungen in Kap. 3.1 soll die Arbeit dW bestimmt werden, die bei infinitesimaler, elastischer Kompression bzw. Expansion eines Volumenelementes innerhalb des Kontinuums verrichtet wird. Sie errechnet sich im Hauptspannungssystem aus einer infinitesimalen Dehnung $d\epsilon_i$ eines Volumenelementes $\Delta V = (\Delta L)^3$ durch eine angreifende Normalkraft $\vec{F}_i = \sigma_i(\Delta L)^2$ auf die Fläche $(\Delta L)^2$ zu:

$$dW = \sum_i^3 \sigma_i (\Delta L)^2 d\epsilon_i \Delta L = \sum_i^3 \sigma_i d\epsilon_i \Delta V \quad (2.35)$$

Diese Arbeit wird als elastische Energie U_{elast} im betrachteten Volumenelement gespeichert.

Es gilt für die Änderung der elastischen Energie durch die Verformung von ΔV [36]:

$$dU_{elast} = \sum_1^3 \sigma_i \cdot d\epsilon_i \Delta V \quad (2.36)$$

bzw. für die sog. elastische Energiedichte

$$du_{elast} = \sum_1^3 \sigma_i \cdot d\epsilon_i \quad (2.37)$$

Diese Gleichung drückt die Arbeit durch Veränderung des Dehnungstensors aus. Die gesamte elastische Energiedichte u_{elast} setzt sich dabei linear aus der Volumenänderungsenergiedichte u_{elast}^V und der Gestaltänderungsenergiedichte u_{elast}^G zusammen. Der erste Term beschreibt dabei eine reine Volumenänderung, der zweite eine Gestaltänderung bei konstantem Volumen:

$$u_{elast} = u_{elast}^V + u_{elast}^G \quad (2.38)$$

Dabei besteht der Volumenänderungsterm aus¹

$$u_{elast}^V = \frac{1}{2} \underline{\sigma}^V \cdot \underline{\epsilon}^V = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{1}{3} \text{Sp } \underline{\sigma} \underline{1} \right) \cdot \left(\frac{1}{3} \text{Sp } \underline{\epsilon} \underline{1} \right) \right] \quad (2.39)$$

und der Gestaltänderungsterm aus

$$u_{elast}^G = \frac{1}{2} \underline{\sigma}^G \cdot \underline{\epsilon}^G = \frac{1}{2} \left[\left(\underline{\sigma} - \frac{1}{3} \text{Sp } \underline{\sigma} \underline{1} \right) \cdot \left(\underline{\epsilon} - \frac{1}{3} \text{Sp } \underline{\epsilon} \underline{1} \right) \right] \quad (2.40)$$

mit der Definition des sog. inneren Produktes $\underline{A} \cdot \underline{B}$ von zwei Tensoren (mit 3x3 Elemente)

$$\underline{A} \cdot \underline{B} = \text{Sp}(\underline{A}^T \underline{B}) = \sum_i \sum_j A_{ij} B_{ij} \quad . \quad (2.41)$$

¹Mit dem Einheitstensor $\underline{1}$ der aus den Elementen $1 \delta_{ij}$ besteht

2.3.3 Plastische Verformung

Mikroskopische Mechanismen - Defektbildung

Bei der Betrachtung der plastischen Verformung ist die Besprechung von Defekten als Kristallbaufehler notwendig. Man unterscheidet nach der Art der Defekte zwischen:

1. Nulldimensionalen (Punkt-) Defekten
2. Eindimensionalen (Linien-) Defekten
3. Zweidimensionalen (Flächen-) Defekten

Mit den nulldimensionalen Punktdefekten werden bei einkomponentigen Systemen die Bildung von Leerstellen (Vakanzen) besprochen. Anders als bei den höherdimensionalen Defekten kennzeichnet die Anwesenheit von Leerstellen im z.B. Ionenkristall das thermodynamische Gleichgewicht, das bedeutet, dass die Existenz von Leerstellen thermodynamisch notwendig ist. Leerstellenbildung trägt zu einer Absenkung der freien Enthalpie des Ionenkristalls bei. Durch Punktdefekte wird nämlich die Zahl möglicher Platzkonfigurationen stark erhöht, wodurch die Entropie stark ansteigt, obwohl Enthalpie zum Bilden von Leerstellen aufgewendet werden muss. Bei $T_1 = 273\text{ K}$ besitzt NaCl eine Gesamtanzahl $n_s [\text{cm}^{-3}]$ an Vakanzen von $n_s = 5 \cdot 10^5$ und bei $T_2 = 873\text{ K}$ bereits $n_s = 8 \cdot 10^{14}$.

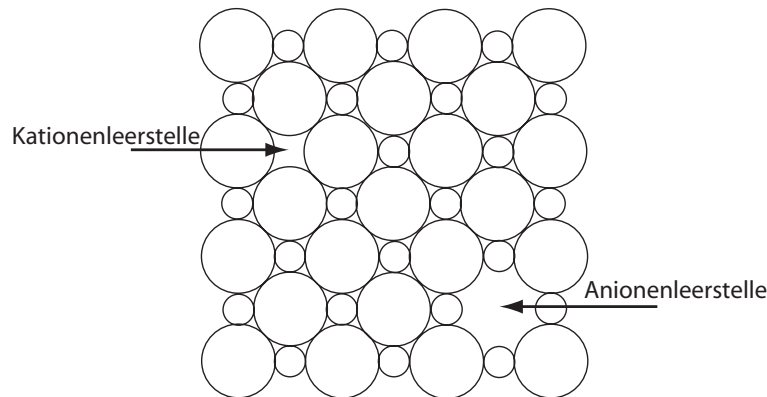


Abb. 2.9: Punktdefekte (Kationen- und Anionenleerstellen) in einem NaCl-Gitter

Bei eindimensionalen Liniendefekten handelt es sich um sog. Stufen- und Schraubenversetzungen. Sie entstehen dadurch, dass bei mechanischer Beanspruchung des Festkörpers Atomlagen nicht als ganze gegeneinander verschoben werden, sondern vielmehr nur eine Atomlagenreihe senkrecht zur Kraftrichtung von einem Atomlagenpotential zum nächsten springt. Die Stufenversetzung wandert also durch einen Kristall und trägt damit zu einer plastischen Verformung bei. Bei einer Stufenversetzung spricht man immer dann, wenn der sog. Burgersvektor \vec{b} senkrecht zur Versetzungslinie s steht. Der Burgersvektor ist dabei ein Maß für die Anzahl bzw. Veränderung der geometrischen Abmessungen durch die

Versetzung, er ist „nach Betrag und Richtung der Vektor, um den die Kristallteile sich gegeneinander verschieben, wenn eine Versetzung sich bewegt“ [35] und wird durch den Burgers-Umlauf bestimmt. Bei den Schraubenversetzungen sind Burgersvektor \vec{b} und Versetzungslinie s parallel zueinander und das Verformungsbild entspricht einer scherenden Verformungsbewegung.

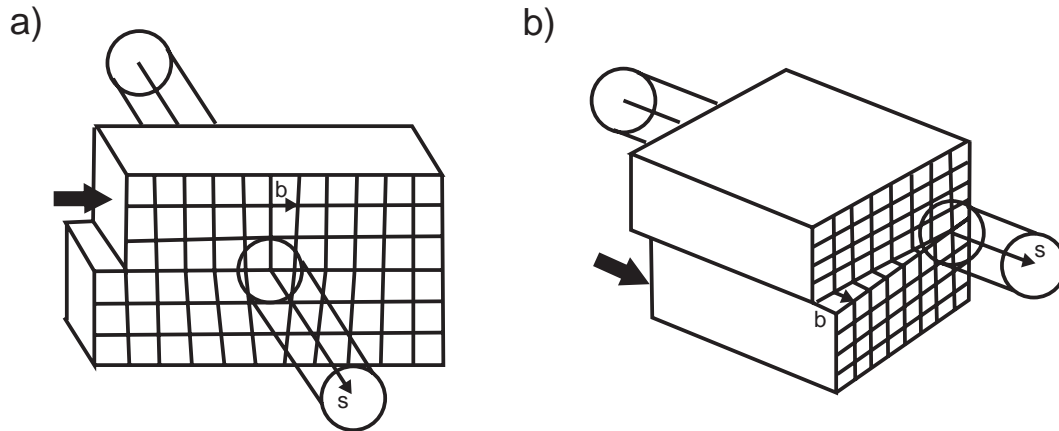


Abb. 2.10: Versetzungsarten mit b dem Burgersvektor und s der Versetzungslinie bei einer: a) Stufenversetzung b) Schraubenversetzung (nach [38])

Bei einer plastischen Verformung in Steinsalz werden auf mikroskopischer Ebene immer Stufen- und Schraubenversetzungen erzeugt. Dabei gleiten Versetzungen auf energetisch ausgezeichneten Gleitebenen; dieser Mechanismus wird als Versetzungsgleiten bezeichnet.

Als zweidimensionale Flächendefekte werden im allgemeinen Korngrenzen in einem kristallisierten Gefüge angesehen. Daneben werden ebenfalls Phasengrenzflächen als Flächendefekt besprochen. Eine Korngrenze trennt Bereiche gleicher Kristallstruktur aber unterschiedlicher Orientierung ab. Phasengrenzflächen zeichnen sich hingegen dadurch aus, dass die Kristallite nicht nur anders orientiert sind, sondern auch noch eine andere Gitterstruktur haben bzw. überhaupt keine geordnete, weitreichend periodische Struktur wie bei Fluiden. Bei der zweidimensionalen, topologischen Beschreibung einer Korngrenze, die von zwei Körnern gebildet wird, muss die Winkellorientierung der beiden Körner und die Verschiebung (Translationsvektor) der Körner zueinander bekannt sein. Je nach Drehwinkel der Körner wird zwischen Kleinwinkel- und Großwinkelkorngrenze unterschieden.

Eine Kleinwinkelkorngrenze -auch als Subkorngrenzen bezeichnet- liegt dann vor, wenn sich Körner mit einem Drehwinkel kleiner als 15° berühren, die Korngrenze ist dabei vollständig als Versetzungsagglomerat aus Stufen- und Schraubenversetzungen zu beschreiben. Korngrenzen mit einem Drehwinkel über 15° werden als Großwinkelkorngrenzen bezeichnet. Dabei kann es in der Korngrenze Atompositionen geben, die beiden ungestörten Kristallgittern gleichzeitig gehören, sie werden als Koinzidenzpunkte bezeichnet; die Atomlagen ohne Koinzidenzpunkte können mit dem Versetzungsmodell beschrieben werden. Daneben

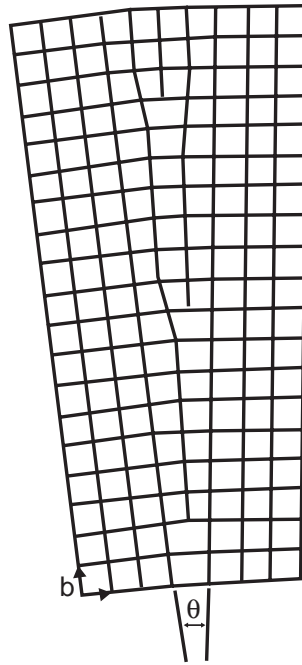


Abb. 2.11: Eine ebene Kleinwinkelkorngrenze, die man sich aus Stufenversetzungen aufgebaut vorstellen kann mit b der Gitterkonstante und θ dem Drehwinkel (nach [11])

kann die Korngrenze auch aus einer amorphen Zwischenschicht bestehen.

Die Charakterisierung von Phasengrenzflächen kann über den Grad der Koinzidenz bei Festkörpersystemen erfolgen. Bei kohärenten Grenzflächen setzen sich alle Gitterebenen durch die Phasengrenzfläche fort (z.B. durch epitaktisches Wachstum im System InP-InGaAs), dazu muss das Kristallsystem identisch sein, bzw. über gleiche Gitterkonstanten verfügen. Bei teilkohärenten und inkohärenten Grenzflächen besitzen die beiden Phasen unterschiedliche Gitterstrukturen und nicht alle bzw. keine Gitterebenen setzen sich durch die Grenzfläche fort [22, 38].

Makroskopisch betrachtete Mechanismen

Bei Betrachtung des makroskopischen Verformungsbildes eines Gefüges werden bei der plastischen Verformung in Steinsalz, das aus Partikeln besteht, zwei Mechanismen unterschieden. Diese Mechanismen finden in sehr kurzen Zeiträumen statt (Sekundenskala) im Gegensatz zu Kriechverformung (Stundenskala, Kap. 2.4) und werden deswegen den zeitunabhängigen Mechanismen zugeschrieben.

1. **Partikelumlagerung** Die Partikeln des granularen Steinsalzes erfahren bei mechanischer Belastung eine Umorientierung in eine dichtere Lage, die z.B. durch den Lückengrad quantitativ beschreibbar ist.
2. **Kataklastisches Fließen** Unter dem kataklastischen Fließen werden Korn- und Partikelbruch sowie Korngrenzengleiten und Kornrotation zusammengefaßt.

Bei **Korn- und Partikelbruch** wird die Belastungsgrenze erreicht, indem bei Steinsalz die ionischen Bindungskräfte überwunden werden und Partikeln sowie Körner auseinanderbrechen.

Beim **Korngrenzgleiten** wird das Gefüge so stark belastet, dass nicht nur Versetzungen erzeugt werden, sondern Körner und Partikeln aneinander vorbeigleiten. Bei sehr hohen Deformationsgeschwindigkeiten werden Spannungen nicht mehr durch die Bildung von Versetzungen abgebaut, sondern die Spannungen bewirken ein Gleiten der Körner aneinander; sie müssen dabei die sog. Coulombsche Reibung überwinden [20]. Nach dem Coulombschen Bruchkriterium verhindern Normalspannungen, die zwei Gesteinsflächen aufeinanderdrücken das Gleiten dieser Flächen (Reibungsgleiten). Ein Sonderfall ist die Anwesenheit eines unter Druck stehenden Fluids in den Gesteinen. Durch das Fluid werden die Normalspannungen, die die Gesteinsflächen aneinander pressen, reduziert, die anwesenden Scherspannungskräfte bleiben unbeeinflusst, da das statische Fluid keine Scherspannungen aufnimmt. Durch die Kompensation der Normalspannungen können die Gesteinsflächen durch die Scherspannungen aneinander vorbeigleiten. Bei der **Kornrotation** verändern die Körner und Partikeln ebenfalls ihre Lage zueinander durch denselben Mechanismen wie beim Korngrenzgleiten. Allerdings wird die Lage zueinander mit einem Rotationswinkel bestimmt. Das Korngrenzgleiten wird dabei als translatorische Verschiebung beschrieben.

2.4 Zeitabhängige Verformung bei Steinsalz

Bei der zeitabhängigen Verformung von Steinsalz stellt sich bei Spannungsbeanspruchung neben einer sofortigen elastischen und plastischen Verformung eine zeitabhängige Verformung in mesoskopischen Zeitskalen (Stunden) ein [28]. Die Ursachen werden in den nachfolgenden Kapiteln erläutert. Eine typische Kriechkurve bei verschiedenen Temperaturen ist schematisch in der Abbildung 2.12 dargestellt.

Man unterscheidet drei Kriechbereiche, die aus Experimenten z.B. bei einem statischen Zugversuch beobachtet werden. Nach der Belastung einer Probe stellt sich sehr schnell eine elastische Verformung ein, der sich der sog. primäre Kriechbereich (Übergangskriechbereich) anschließt, in dem die Kriechgeschwindigkeit ständig abnimmt. Im darauffolgenden stationären Kriechbereich bleibt die Kriechgeschwindigkeit konstant. Im tertiären Kriechbereich steigt die Kriechgeschwindigkeit wieder an, bis Kriechbruch eintritt.

Es ist zu betonen, dass in den Experimenten dieser Arbeit trotz makroskopischer hydrostatischer Belastung der Steinsalzprobe immer Scherspannungen auf mikroskopischer granularer Ebene auftreten, da die Spannungsübertragung im Gefüge von Partikeln zu Partikeln wegen des inhomogenen, intergranularen Porositätsraum nicht konstant ist. Das ist nur bei völlig intakten Proben, d.h. Proben ohne intergranularen Leerräumen möglich. Bei hydrostatischer, kompressiver Belastung einer granularen Probe wie bei den in dieser

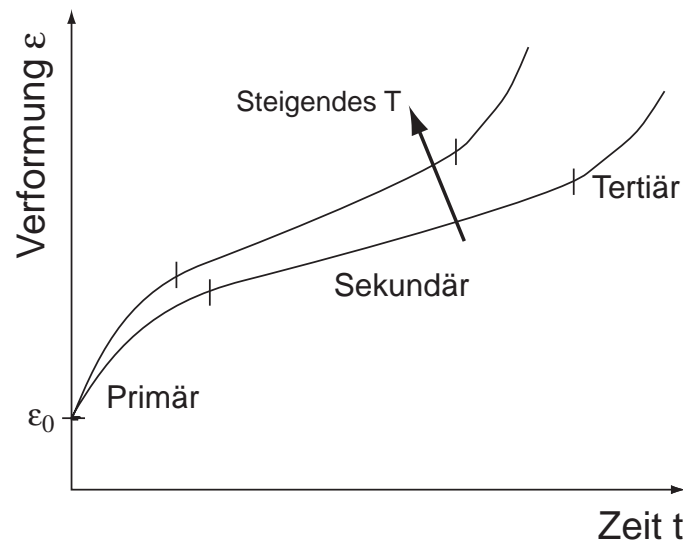


Abb. 2.12: Schematische Kriechkurven mit charakteristischen Bereichen

Arbeit durchgeführten Experimenten tritt der tertiäre Kriechbereich nicht auf. Die folgenden Ausdrücke für die Deformationsgeschwindigkeiten bei den verschiedenen Mechanismen beziehen sich auf den stationären, sekundären Kriechbereich; die Anlaufvorgänge des primären Kriechbereiches werden nicht explizit betrachtet, da sie auf den Mechanismen des sekundären Kriechbereiches beruhen.

2.4.1 Versetzungskriechen

Bei diesem Mechanismus lagern sich Leerstellen durch diffusive Prozesse an Stufenversetzungen an und befördern Stufenversetzungen auf andere Gleitebenen, die Stufenversetzung „klettert“ auf benachbarte Gleitebenen. Auf diese Weise kann sich das deformierte, verfestigte Material weiter plastisch verformen, indem sich die Verformung auf zusätzliche Gleitebenen erstreckt. Da für das Klettern der Versetzung eine genügend hohe Anzahl von Leerstellen diffundieren und sich an die Versetzung anlagern müssen, geschieht dieser Mechanismus des Kriechens bevorzugt bei hohen Temperaturen.

Bei der quantitativen Beschreibung dieser transienten Verformung werden die auf mikroskopischer Ebene ablaufenden Verformungsmechanismen verknüpft mit makroskopischen Einwirkungen wie Spannung und Temperatur. Die treibende Kraft für das Versetzungskriechen ist die Schubspannung, die auf das Material einwirkt. Der resultierende Fluss ist die konstante Driftgeschwindigkeit einer Stufenversetzung innerhalb des Materials. Als Koeffizient, der die treibende Kraft mit dem resultierenden Fluss verknüpft, wird der Leerstellen-Diffusionskoeffizient angesetzt, da die Diffusion von Leerstellen an Stufenversetzungen bestimmend für die Bewegungsgeschwindigkeit einer Stufenversetzung ist [35].

Die Kriech- bzw. Deformationsgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ als makroskopisches Äquivalent zur Drift-

geschwindigkeit einer Stufenversetzung wird durch einen Potenzansatz verknüpft mit der angelegten Spannung σ und einem exponentiellen Faktor, der die Temperaturabhängigkeit des Leerstellen-Diffusionskoeffizienten beschreibt:

$$\dot{\epsilon} = \frac{a \sigma^n}{k_b T} D_{vak}^0 \exp \left(-\frac{E_A}{k_b} \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad . \quad (2.42)$$

Die Deformationsgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ ist die zeitliche Änderung der Deformation in Zugrichtung, die Spannung σ ist die Hauptspannung σ_1 im uniaxialen Zugversuch mit n , dem sog. Spannungsexponenten und a , einem Proportionalitätskoeffizienten; D_{vak}^0 ist der Leerstellen-Diffusionskoeffizient bei der Temperatur T_0 und E_A ist die Aktivierungsenergie der Leerstellendiffusion. Nach [13] beträgt der Spannungsexponent für einen NaCl-Einkristall $n = 4,0$ bei $T = 1010$ K.

2.4.2 Volumendiffusion

Dieser Kriechmechanismus, der auch als Nabarro-Herring-Kriechen bezeichnet wird [35], tritt bevorzugt bei hohen Temperaturen unter Spannungsbeanspruchung auf und ist nicht auf Versetzungsbewegungen zurückzuführen. Dabei versucht das spannungsbelastete System in einen energetisch niedrigen Zustand (im Sinne einer Minimierung der freien Enthalpie) zu gelangen, indem Atome bzw. Ionen aus Gebieten hoher Druckspannungen durch das Volumen zu Gebieten von Zugspannungen diffundieren und so der inneren Spannungsbelastung ausweichen. Auf diese Weise erfolgt eine dauerhafte Verformung des Materials. Dabei ist die Kriechrate $\dot{\epsilon}^{NH}$ als resultierender Fluss proportional zur angelegten Spannung als treibende Kraft und dem Diffusionskoeffizienten D_{ij}^{NH} der Ionen bzw. Atome durch den Festkörper:

$$\dot{\epsilon}^{NH} \propto \frac{D_{ij}^{NH}}{k_b T} \sigma \quad . \quad (2.43)$$

Die Spannung σ ist die Hauptspannung σ_1 im uniaxialen Zugversuch. Eine Temperaturabhängigkeit dieses Ausdrucks kann durch einen Arrheniusansatz des Diffusionskoeffizienten wie in Gl. 2.42 berücksichtigt werden.

2.4.3 Korngrenzendiffusion

Diffusion von Material kann neben der Volumendiffusion in polykristallinen Material auch entlang von Korngrenzen erfolgen [35]. Dieser Mechanismus, der bereits bei niedrigeren Temperaturen abläuft, wird als Coble-Kriechen bezeichnet. Dabei ist die Kriechrate $\dot{\epsilon}^C$ als resultierender Fluss auch hier proportional zur angelegten Spannung als treibende Kraft, aber mit dem Diffusionskoeffizienten D_{ij}^C der Ionen bzw. Atome entlang der Korngrenzen als Koeffizient:

$$\dot{\epsilon}^C \propto \frac{D_{ij}^C}{k_b T} \sigma \quad . \quad (2.44)$$

Die Spannung σ ist die Hauptspannung σ_1 im uniaxialen Zugversuch. Eine Temperaturabhängigkeit dieses Ausdrucks kann durch einen Arrheniusansatz des Diffusionskoeffizienten wie in Gl. 2.42 berücksichtigt werden.

Als grobe Faustregel gilt, dass Volumendiffusion merklich bei Temperaturen ab $T > \frac{2}{3} T_m$ abläuft und Korngrenzendiffusion bei Temperaturen von $\frac{1}{3} T_m < T < \frac{2}{3} T_m$, wobei T_m die Schmelztemperatur ist. In der Praxis wird man meistens eine Überlagerung dieser Mechanismen beobachten [35].

2.4.4 Drucklösung

Der Mechanismus der Drucklösung (*engl. pressure solution*) wurde bereits vielfach in der Literatur als spezieller Verformungsmechanismus bei Gesteinen besprochen und umfasst unterschiedliche Aspekte der treibenden Kräfte bei diesem Verformungsmechanismus. Dabei werden als treibende Kräfte elastische Kompression, Erzeugung von Versetzungen etc. besprochen. Gleich ist bei allen Betrachtungen jedoch die primäre Erhöhung des chemischen Potentials der Festkörperphase durch mechanische Einwirkung und Materialtransport der Festkörperkomponenten infolge eines Gradienten des chemischen Potentials innerhalb des Gefüges. Im Unterschied zur Oberflächen- und Volumendiffusion setzt dieser Mechanismus die Anwesenheit eines Fluids voraus, entweder als adsorbierter Wasserfilm oder als ein mit der Komponente gesättigtes Fluid². Es tritt Rekristallisation des Gefüges infolge partieller Auflösung und Kristallisation an mechanisch gering belasteten Stellen im Gefüge auf. Dieser Mechanismus wird hauptsächlich thermodynamisch bestimmt, die mechanische Belastung dient nur als notwendige Bedingung zur Erhöhung des chemischen Potentials und so wird dieser Mechanismus detailliert erst in dem nachfolgenden Kapitel der thermodynamischen Prozesse besprochen (Kap. 3.4).

Die treibende Kraft bei dem Mechanismus der Drucklösung als Auflösungsmechanismus ist eine Spannungsüberhöhung im Kontaktbereich zweier Körner, die abhängig ist von der Geometrie der Körner und dem von aussen auf das Gefüge wirkenden Spannungszustand. Bei Vorliegen einer Relation zwischen innerem und äußerem Spannungszustand ist die makroskopische treibende Kraft bei hydrostatischer, kompressiver Last die äussere hydrostatische Spannung σ_0 . Der resultierende Fluss ist bei intrinsischer Betrachtung ein Stoffstrom des aufgelösten Materials, der die aufgelösten Spezies gegen den Konzentrationsgradienten in die Lösung transportiert. Allerdings wird durch das Auflösen das Material geschwächt, so dass eine Deformation des äusseren Volumens durch Zusammenrücken der Körner stattfindet. Als makroskopischer resultierender Fluss ist also die Deformationsgeschwindigkeit bzw. Kriechrate $\dot{\epsilon}^{PS}$ des Materials zu betrachten. Als Proportionalitätskoeffizient dient ein Ausdruck, der als wesentliche Variable den Diffusionskoeffizienten D_{ij} von Na^+ -Ionen bzw. Cl^- im Elektrolytsystem NaCl -Wasser besitzt. Sämtliche Modelle [15, 16, 17, 18] beschreiben die Diffusion in und durch die Lösung als bestimmende GröÙe für den Mechanismus der Drucklösung.

²Die Sättigung bezieht sich dabei immer auf ebene bzw. große Partikel im unbelasteten Zustand

Die auf das Volumen bezogene Kriechrate $\dot{\epsilon}^{PS} = \frac{\dot{V}}{V}$ infolge der Drucklösung besitzt folgende Proportionalität:

$$\dot{\epsilon}^{PS} \propto \frac{D_{ij}}{k_b T} \sigma_0 \quad . \quad (2.45)$$

Eine Temperaturabhängigkeit dieses Ausdrucks kann durch einen Arrheniusansatz des Diffusionskoeffizienten wie in Gl. 2.42 berücksichtigt werden.

2.5 Verformungsmechanismenkarte

Die eben besprochenen Mechanismen tragen in Abhängigkeit von Spannung und Temperatur in unterschiedlichem Maße zur Gesamtverformung bei. Spiers et al. [19] schlug folgende Verformungsmechanismenkarte für Steinsalz vor:

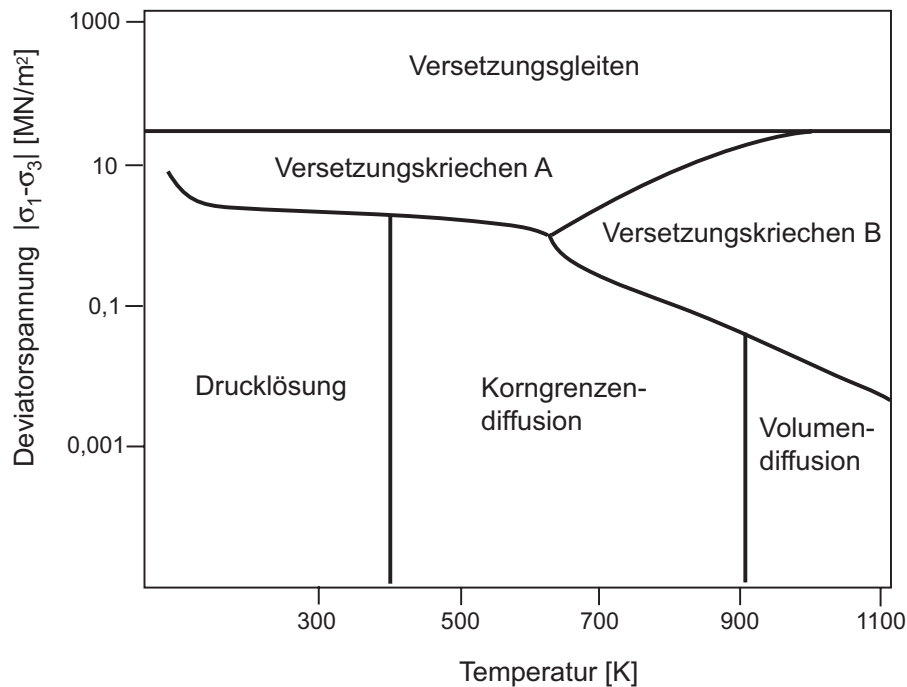


Abb. 2.13: Verformungsmechanismenkarte für Steinsalz, die Deviatorspannung $|\sigma_1 - \sigma_3|$ drückt die größte Schubspannung bei triaxialer Last aus.

Kapitel 3

Thermodynamische Prozesse

3.1 Relevante Thermodynamik der Flüssigphase

Die Gleichgewichtsthermodynamik stellt ein Konzept zur Verfügung, das Aussagen über den Zustand im Gleichgewicht trifft. Ein System, das in Wechselwirkung mit seiner Umgebung steht, wird dabei durch Zustandsfunktionen beschrieben. Zustandsfunktionen sind eindeutig durch ihre Zustandsvariablen bestimmt; dabei ist es unerheblich, auf welchem Weg eine Änderung des Zustandes stattfindet, vielmehr determiniert der Wert einer Zustandsfunktion den Zustand des Systems eindeutig. Es muss sich bei dieser Art Funktion also um ein totales Differential handeln. Zustandsfunktionen in der Thermodynamik sind die Innere Energie U , die Enthalpie H , die Freie Energie F und die Freie Enthalpie G , die von extensiven und intensiven Variablen abhängen¹

In den Hauptsätzen der Thermodynamik werden Grundannahmen über das freiwillige Ab-
laufen von Prozessen getroffen. Der 1. Hauptsatz postuliert, dass Energie weder erzeugt
noch vernichtet werden kann; der 2. Hauptsatz postuliert, dass bei freiwillig ablaufenden
Prozessen die Entropie S des Systems und der Umgebung konstant bleiben oder zunehmen
muss. Unter Berücksichtigung dieser Postulate erhalten die Zustandsfunktionen F und G
die Bedeutung, dass sie die freiwillige Änderung eines Systems beschreiben (im Gegensatz
zur inneren Energie U und der Enthalpie H).

Zunächst soll die Flüssigphase (Mutterlauge), die in einem Kristallisationsprozess mit der
Festkörperphase in Kontakt steht, thermodynamisch beschrieben werden. Den Zustand
der Flüssigphase beschreibt die Funktion der Entropie S , die von den extensiven Variablen
innere Energie U , Volumen V und bei Stoffmengenänderungen auch von den Teilchenzahlen
 n_i abhängt:

$$S = S(U, V, n_i) \quad (3.1)$$

Für den differentiellen Ausdruck für S gilt eine Gibbsche Fundamentalgleichung:

$$TdS = dU + pdV - \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.2)$$

¹Alle Zustandsgrößen H , F und G lassen sich durch Legendretransformation aus $S = S(U, V, n_i)$ erhalten.

Diese Relation entstammt den Bedingungen, dass die Änderung der Entropie S des Systems nur durch Änderung der inneren Energie U und durch Volumenarbeit $p dV$ über die Systemgrenzen hinweg erfolgen kann sowie durch Änderung der Teilchenzahl durch Stoffaustausch mit der Umgebung oder Reaktionen im Systeminneren als $\sum_i \mu_i dn_i$.

Gl. 3.2 darf trivial integriert werden zu [25]:

$$TS = U + pV - \sum_i \mu_i n_i \quad (3.3)$$

Diese Erkenntnis folgt aus der Eigenschaft, dass alle extensiven Zustandsvariablen U, V, n_i homogene Funktionen ersten Grades der anderen extensiven Variablen sind; die intensiven Variablen (T, p, μ_i sind dagegen homogene Funktionen nullten Grades der extensiven Variablen, d.h. sie verändern sich bei einer Aufteilung und Vervielfachung nicht).

Durch Differenzieren von Gl. 3.3 und Vergleich mit Gl. 3.2 erhält man eine Gibbs-Duhem-Relation:

$$0 = V dp - S dT - \sum_i n_i d\mu_i \quad (3.4)$$

Daraus folgt, dass das chemische Potential eine Funktion ist von p, T und n_i :

$$\mu_i = \mu_i(p, T, n_i) \quad (3.5)$$

Diese Relation wird in der Literatur häufig durch Division durch das Volumens V in eine volumenunabhängige Form gebracht:

$$0 = dp - s dT - \sum_i c_i d\mu_i \quad (3.6)$$

mit $s = S/V$ der Entropiedichte und $c_i = n_i/V$ der Konzentration der Species i . Mit diesen thermodynamischen Relationen ist die fluide Phase zunächst ausreichend beschrieben. Für die konkrete Bestimmung von Werten der freien Enthalpie oder des chemischen Potentials von Elektrolyten, müssen Modelle auf Grundlage der Debye-Hückel-Theorie, erweiterte NRTL- oder UNIQUAC-Ansätze oder das Modell von Pitzer, Peiper, Busey [26] angewendet werden [27].

3.2 Relevante Thermodynamik der Festkörperphase

Wenn ein Festkörper nicht mehr allseitig mit dem Betrag nach gleich gro"sen Kr"aften (hydrostatische Zustand) belastet wird, sondern mit verschieden gro"sen Kr"aften beansprucht wird, eignet sich zur Beschreibung des thermodynamischen Zustandes nicht mehr die intensive (mechanische) Variable Druck p , sondern es muss der sog. Cauchysche Spannungstensor $\underline{\sigma}$ bzw. in Komponentenschreibweise σ_{ij} herangezogen werden [29, 31, 32]. Es soll gezeigt werden, dass der thermodynamische Zustand eines Festk"orpers vom Verformungszustand abh"angt, ebenso wie das chemische Potential.

3.2.1 Oberfl"achenfreies System

Die Entropie eines oberfl"achenfreien Festk"orpersystems soll eine Funktion der extensiven Zustandsvariablen sein:

$$S = S(U, n_i, \underline{\epsilon} V) \quad . \quad (3.7)$$

Darin bedeutet U die innere Energie des Systems, n_i die Stoffmenge der Komponente i und $\underline{\epsilon} V$ ein Variablenterm, der den Zustand des Systems in Abh"angigkeit des Deformationszustandes mit dem Dehnungstensor $\underline{\epsilon}$ beschreibt [29, 30].

Das totale Differential der Entropie wird gebildet:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{n_i, \underline{\epsilon} V} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{u, \underline{\epsilon} V, n_{i \neq j}} dn_i + \left(\frac{\partial S}{\partial \underline{\epsilon} V} \right)_{U, n_i} d\underline{\epsilon} V. \quad (3.8)$$

Im totalen Differential sind die Differentialquotienten folgenderma"en definiert:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{n_i, \underline{\epsilon} V} = \frac{1}{T} \quad (3.9)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{u, \underline{\epsilon} V, n_{i \neq j}} = -\frac{\mu_i}{T} \quad (3.10)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \underline{\epsilon} V} \right)_{U, n_i} = \frac{1}{T} \underline{\sigma} \quad (3.11)$$

mit der Temperatur T , dem chemischen Potential μ_i der Komponente i und dem Spannungstensor $\underline{\sigma}$.

Durch Einsetzen der Differentialquotienten in Gl. 3.8 erh"alt man eine Gibbsche Fundamentalgleichung in der Form:

$$T dS = dU - \sum_i \mu_i dn_i + \underline{\sigma} \cdot d\underline{\epsilon} V \quad (3.12)$$

Der letzte Term in Gl. 3.12 entspricht dabei dem Ausdruck für die Änderung der elastischen Energie (Kap. 2.3.2) mit dem inneren Produkt zweier Tensoren (vgl. Gl. 2.41). Da die extensive Zustandsgröße S eine homogene Funktion ersten Grades der extensiven Variablen $U, n_i, \underline{\epsilon} V$ ist, kann Gl. 3.12 trivial in die Euler-Form integriert werden [25]:

$$T S = U - \sum_i \mu_i n_i + \underline{\sigma} \cdot \underline{\epsilon} V \quad (3.13)$$

mit $\underline{\sigma} \cdot \underline{\epsilon}$ dem inneren Produkt zweier Tensoren (vgl. Gl. 2.41). Wird von der Euler-Form das totale Differential gebildet, gilt:

$$T dS = -S dT + dU - \sum_i \mu_i d n_i - \sum_i n_i d \mu_i + \underline{\sigma} \cdot d \underline{\epsilon} V + V \underline{\epsilon} \cdot d \underline{\sigma} \quad . \quad (3.14)$$

Vergleicht man mit 3.12 so erhält man eine Gibbs-Duhem-Relation in der Form:

$$0 = V \underline{\epsilon} \cdot d \underline{\sigma} - S dT - \sum_i n_i d \mu_i \quad (3.15)$$

Es sei angemerkt, dass es sich bei den hier betrachteten Zustandsänderungen zunächst nur um linear-elastische Änderungen in einem Festkörper handeln. Bei plastischen Verformungen treten allerdings Stufen- und Schraubenversetzungen auf, die als elastische Verspannungen des Gitters aufgefasst und ebenfalls durch die hergeleiteten Funktionen beschrieben werden können. So kann eine Schraubenversetzung als Scherung betrachtet werden, eine Stufenversetzung als Spannungszustand mit Normal- und Scherspannungskomponenten [35].

In dem betrachteten Kristallisationssystem hängt also das chemische Potential der Komponente i in der Festkörperphase nach Gl.3.15, das eine treibende Kraft der Kristallisation ist, u.a. vom Spannungszustand ab ! Durch mechanische Belastung des Systems, wie es in den Experimenten dieser Arbeit durchgeführt wurde, wird also die Kristallisation in Lage und Geschwindigkeit beeinflusst.

Oft ist die entropische Betrachtung der thermodynamischen Zustände nicht immer zweckmäßig. In der Betrachtung der inneren Energie U kann gemäß 3.12 für einen Festkörper insgesamt formuliert werden:

$$dU = \underline{\sigma} \cdot d \underline{\epsilon} V + T dS + \sum_i \mu_i d n_i \quad (3.16)$$

3.2.2 Ebenes System mit Oberfläche

Oft interessiert der Einfluss der Oberfläche auf die Kristallisation bzw. der Energiebeitrag der Oberfläche (z.B. in Abhängigkeit der Krümmung oder ausgezeichneten kristallographischen Fläche) zum Gesamtenergiebeitrag des Systems.

Die Gesamtenergie des Festkörpers setzt sich aus dem Volumen- und Oberflächenbeitrag zusammen:

$$U_{ges} = U^{Vol} + U^s \quad (3.17)$$

Es muss zunächst unterschieden werden zwischen den beiden Oberflächengrößen γ und $\underline{\sigma}^s$, die in der deutschen Sprachbezeichnung beide mit Oberflächen- oder Grenzflächenspannung bezeichnet werden. Sie skalare Größe γ bezeichnet die Arbeit, die nötig ist, um eine neue Oberfläche zu bilden. Die tensorielle Größe $\underline{\sigma}^s$ hingegen, kennzeichnet den Spannungszustand bzw. den Deformationszustand einer Oberfläche.² In fluiden Systemen ist eine solche Unterscheidung zwischen den beiden Größen nicht nötig, da $\gamma = \frac{1}{2} \text{Tr } \underline{\sigma}^s$ (s.u.); γ besitzt dort keine Abhängigkeit vom Spannungszustand bzw. Deformationszustand $\underline{\epsilon}$ einer Oberfläche, da Verformungen der Oberfläche durch die Beweglichkeit der Fluidteilchen aus der Volumenphase kompensiert werden und dabei Arbeit zur Bildung oder Vernichtung der neuen Oberfläche geleistet wird, d.h. jede Verformung der Oberfläche resultiert in fluiden Systemen in Bildung oder Vernichtung von Oberfläche. In Festkörpern ist diese Beweglichkeit der Teilchen nicht gegeben und die beide Terme haben unterschiedliche Größen [39, 34].

Ferner ist zu klären, welche Komponenten des Festkörpersystems betrachtet werden. Ein reales Festkörpersystem besitzt zum einen die eigentliche Festkörperphase, die eine geordnete, ausgedehnte periodische Struktur besitzt und mit einer Gitterstruktur beschrieben werden kann. Die Komponenten dieser Phase bilden das Gitter und werden als immobile Komponenten bezeichnet. Daneben können sog. mobile Komponenten an der Oberfläche adsorbieren oder in das Festkörpergitter eindiffundieren. Bei den folgenden mechanischen Betrachtungen der Festkörperphase werden ausschließlich die immobilen Komponenten betrachtet, d.h. thermodynamische Ausdrücke für z.B. das chemischen Potential beziehen sich nur auf Zustände und Veränderungen der reinen Festkörperphase; Adsorption und Diffusion von fremden Spezies werden nicht betrachtet.

In der Literatur finden sich häufig Ansätze (z.B. [29]), in denen unter dem chemischen Potential sowohl die immobilen (Gitter-)komponenten wie auch die mobilen (adsorbiven) Komponenten subsummiert und nicht explizit unterschieden werden wie in diesem Kapitel.

Ferner ist zu klären, wie die Position der Oberfläche bzw. Grenzfläche gewählt werden soll, da eine gewisse Freiheit die Lage der Grenzfläche variabel macht. Diese Wahl der Grenzflächenlage ist bei Systemen, in denen fluide Phasen anwesend sind, relevant, da ein kontinuierlicher Übergang der lokalen Dichte bzw. Konzentration an der Grenzfläche beobachtet

²In der Literatur werden manchmal die Symbole für die beschriebenen Oberflächengrößen vertauscht [41, 34], so dass γ eine tensorielle Größe und σ eine skalare Größe wird. In Anlehnung an die Nomenklatur bzw. gängige Konvention in der Mechanik wird aber an dem Paar $\underline{\sigma}, \underline{\epsilon}$ für Spannung und Deformation festgehalten.

wird. Nach [33] kann beispielsweise die Lage und die Dicke der Grenzfläche dadurch bestimmt werden, dass eine Tangente in den Wendepunkt der Konzentrationsänderung über die Grenzfläche gelegt wird und der Abstand der Schnittpunkte der Tangente mit den Konzentrationen der Raumphasen gebildet wird. Nach Gibbs ist die Lage der Grenzfläche dadurch gekennzeichnet, dass das Exzess-Volumen bzw. die Exzess-Teilchenzahl den Wert Null besitzt (s.u.). In dem Fall der Betrachtung von Festkörpersystemen wird die Grenzfläche gewählt, die der natürlichen Lage bzw. Position der Oberfläche der Festkörperphase mit der angrenzenden Phase entspricht, soweit eine hoch-kohärente Grenzschrift angenommen werden kann. Gitterrelaxationen in der Nähe der Oberfläche und Inkohärenz können natürlich auftreten. Aus STM-Untersuchungen³ an Ionenkristalloberflächen wurde jedoch eine sehr hohe Kohärenz des Gitters in der Nähe der Oberfläche beobachtet [24].

Die Oberflächenenergie eines Systems errechnet sich als „Überschussenergie“, die ein System aus zwei Volumenphasen mit der Einführung der gemeinsamen Grenzfläche erhält, d.h. die Oberflächenenergie wird als Exzessgröße der Volumenphasen betrachtet [38]. Die Oberflächenenergie U^s eines planaren Systems ergibt mit der Fläche A , der Exzess-Entropie der Oberfläche S^s und den Excess-Molenzahlen der Oberflächenregion n_i^s und das chemische Potential μ_i^s der Komponente i in der Oberfläche die Relation:

$$dU^s = \sum_1^2 \sigma_i^s \cdot d\epsilon_i^s A + TdS^s + \sum_i \mu_i^s dn_i^s \quad (3.18)$$

Andererseits gilt für die Exzess-Größen nach Gibbs [40, 34]:

$$U^s = \gamma A + TS^s + \sum_i \mu_i^s n_i^s \quad (3.19)$$

Der letzte Term in Gl. 3.19 sollte als Produkt betrachtet werden aus der Teilchenanzahl n_i^s in der Oberflächenregion mit einer endlichen Dicke ζ und dem chemischen Potential der immobilten Spezies i in der Oberflächenregion, das von chemischen Potential der Komponente i im Bulk abweicht. Bei einer -hier nicht relevanten- Betrachtung von mobilen adsorptiven Spezies bezeichnet die Teilchenzahl n_i^s den Teilchenüberschuss in der Oberfläche, und das chemische Potential beschreibt die Energieänderung der Oberfläche durch Adsorption und Desorption (gewöhnlich durch die Gibbsche Adsorptionsisotherme beschrieben).

Durch Subtraktion der Gl. 3.18 nach Differenzieren von Gl. 3.19 und Einführen des Oberflächeneinheitstensors $\underline{1}_s$ [29]⁴ ergibt sich in Tensorschreibweise eine Gibbs-Duhem Gleichung

³STM = Scanning Tunneling Microscope

⁴Dabei muss der skalare Ausdruck γdA durch einen tensoriellen Ausdruck, der die Oberflächendehnung beinhaltet, gebracht werden. Das geschieht durch die Einführung des Oberflächeneinheitstensors $\underline{1}^s = \underline{1} - \vec{n}\vec{n}\underline{1}$. Dieser Tensor ist als Projektionsoperator in die Ebene der betrachteten Fläche aufzufassen und beschreibt also die Lateralkomponenten der Spannung bzw. Dehnung. Durch die Operation $\gamma \cdot \underline{1}^s$ wird ein Oberflächenspannungstensor erzeugt mit Lateralspannungen als Elemente. Da die Oberflächenspannung γ jedoch immer bei einer vektoriellen Betrachtung entlang der Oberfläche wirkt, wird der Minuend in $\underline{1}^s = \underline{1} - \vec{n}\vec{n}\underline{1}$ gleich Null und es wird letztlich durch diese Operation aus dem Skalar γ trivialerweise die tensorielle Größe $\gamma \cdot \underline{1}^s = \gamma \underline{1}$ gewonnen. Durch die Bildung des inneren Tensorproduktes $(\gamma \cdot \underline{1}^s) \cdot d\underline{x} = \gamma dA$ wird ein Skalar erzeugt, der die Oberflächendehnungsarbeit berechnet

mit

$$Ad\gamma + S^s dT + \sum_i n_i^s d\mu_i^s = (\underline{\sigma}^s - \gamma \underline{1}^s) \cdot d\underline{\epsilon} A \quad (3.20)$$

Diese Gleichung spiegelt die gegenseitige Verknüpfung zwischen Temperatur, Oberflächenspannung, Oberflächen deformation und chemischen Potentiale der immobilen Komponente unter Gleichgewichtsbedingungen.

Bei Konstanthalten der Temperatur und des chemischen Potentials von i in der Oberfläche ergibt sich durch Umformen von Gl. 3.20 die Relation

$$\underline{\sigma}^s = \gamma \underline{1}^s + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \underline{\epsilon}} \right)_{T, d\mu_i^s} \quad (3.21)$$

Diese Gleichung beschreibt also die Abhängigkeit der Spannung in der Oberfläche $\underline{\sigma}^s$ von der Oberflächenbildungsarbeit in Form von γ und vom Deformationszustand ϵ der Oberfläche. Diese Erkenntnis ist in dieser Arbeit deswegen relevant, da durch Kompression eines Kristalls sowohl das Kristallvolumen wie auch die Oberfläche eine Erhöhung der inneren Energie bzw. freien Enthalpie erfahren, das sich über das chemische Potential ebenfalls auf die Lage und Kinetik der Kristallisation auswirkt !

Eine Schwierigkeit ergibt sich in Gl. 3.21, da die Oberflächenspannung γ im Sinne der Oberflächenbildungsarbeit⁵ bei kristallinen Systemen überdies von der Orientierung d.h. Indizierung der Oberfläche abhängt d.h. $\gamma = f(\vec{n})$. Werte für γ können entweder experimentell (Kontaktwinkelmessungen von Flüssigkeiten auf Oberflächen) oder durch Simulationen an Lennard-Jones Oberflächen (an Einkomponenten-Systemen wie Helium [43]) erhalten werden; γ besitzt immer positive Werte im Gegensatz zu der Spannung $\underline{\sigma}^s$ in der Oberfläche, die sowohl negative (Druckbeanspruchung) wie auch positive (Zugbeanspruchung) Werte annehmen kann.

Oft wird in pragmatischen Ansätzen angenommen, dass γ als Maß für die Oberflächenbildungsarbeit unabhängig von Deformationszustand der Oberfläche nach Gl. 3.21 ist, da ein Wert für den deformationsabhängigen Teil experimentell schwierig zu bestimmen ist und diese Beiträge als vernachlässigbar betrachtet werden⁶. Ferner werden oft die Nichtdiagonal-Komponenten in Spannungs- und Deformationstensor der Oberfläche bei Festkörpern Null gesetzt, obwohl Scherspannungs- und konjugierte Deformationsbeiträge existieren. In Betrachtungen von Sintervorgängen bei Festkörpern unter hohen Temperaturen kann diese Annäherung gemacht werden, da Scherspannungen bzw. -deformationen durch Transportvorgänge an der Oberfläche des Festkörpers (in der Nähe des Schmelzüberganges) relativ schnell abgebaut werden; hier wird der Festkörper als hochviskose Flüssigkeit betrachtet. Bei diesen Vereinfachungen wird also:

$$\sigma^s = \frac{1}{2} \text{Tr } \underline{\sigma}^s = \gamma + \frac{\partial \gamma}{\partial A} A \quad (3.22)$$

⁵engl. *surface tension*

⁶Diese Beiträge haben die Größenordnung von γ , es ist also von Fall zu Fall zu entscheiden, inwieweit dieser Fehler eine Rolle spielt (siehe dazu [39] [44])

bzw. mit der Annahme $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial A}\right) = 0$:

$$\sigma^s = \frac{1}{2} \text{Tr } \underline{\sigma}^s = \gamma \quad (3.23)$$

Mit diesen Vereinfachungen wird in Gl. 3.20 die Differenz $(\underline{\sigma}^s - \gamma \underline{1}^s) \cdot d\underline{\epsilon} A$ gleich Null und man erhält:

$$Ad\gamma + S^s dT + \sum_i n_i^s d\mu_i^s = 0 \quad (3.24)$$

Also ist das chemische Potential der Komponente i in der Oberfläche mit den hier angeordneten Vereinfachungen $\mu_i^s = f(\gamma, T, n_i^s)$.

Es stellt sich nun die Frage, inwieweit sich der Wert des chemischen Potentials der Komponente i an der Oberfläche vom Volumen unterscheidet und inwieweit das chemische Potential der Komponente i an der Oberfläche mit der Teilchenzahl an der Oberfläche zur gesamten freien Energie bzw. Enthalpie beiträgt. Es gilt immer, dass sich das chemische Potential einer Komponente i in einem Festkörper bei Annäherung von der Volumenphase zur Oberfläche hin erhöht, d.h. das chemische Potential ist mit von der Koordinatenrichtung senkrecht zur Oberfläche abhängig. Gedanklich lässt sich diese Feststellung erklären, indem man sich die Volumenphase des Festkörpers zerschnitten vorstellt. Das chemische Potential der Komponente i an der Oberfläche steigt stark an, da das Zerschneiden einer teilweisen Aufhebung des Kraftfeldes der Ionen im kristallinen Festkörper gleichkommt und die Ionen näher zusammenrücken. Durch das Wegfallen der ursprünglichen Normalenspannung steigen die Lateralspannungen entlang der Oberfläche an, wodurch die resultierende Oberflächenspannung bestimmt wird.

Allerdings kann auch die Oberflächenregion des Festkörpers senkrecht zur Oberfläche relaxieren, wodurch sich nun die lokale Dichte in der Oberfläche verändert bzw. formal auch die Teilchenzahl und sich somit das chemische Potential verringert.

3.2.3 Gekrümmtes System mit Oberfläche

Im Falle eines Fluids entsteht durch die Krümmung des Systems eine Normalenkraft in das Innere des Systems, so dass das chemische Potential durch eine Erhöhung des Druckes im Inneren ansteigt [14]. Für die Erhöhung des Druckes gilt:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (3.25)$$

bzw. für das chemische Potential einer Komponente i in einem System mit einer gekrümmten Oberfläche:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + \frac{2\gamma}{r} V_m \quad (3.26)$$

mit μ_i^o dem chemischen Potential der Komponente i bei einer ebenen Fläche. Obwohl in der Literatur bei der Geometriebeschreibung von Festkörpersystemen von „Krümmungen“ gesprochen wird, ist daran zu denken, dass die Festkörperoberfläche im allgemeinen keine Krümmungen besitzen, sondern vielmehr aus diskreten Stufen, Kanten und Ecken durch Ionen bzw. Atome aufgebaut sind. Die Bezeichnung „Krümmung“ entstammt der Grenzflächenbetrachtung von Fluidsystemen, deren Grenzfläche sich durch ein Membranmodell beschreiben lässt.

Normalenspannungen können bei Kristallen nur an zusammenstoßenden Flächen entstehen (Kantenbildung) und tragen im allgemeinen bei großen Kristallen nur zu einem geringen Teil zu einer Erhöhung des chemischen Potentials bei. Merklich wird der Einfluss von Kanten bei Kristalliten im Bereich von Clustergrößen einiger hundert Atome oder Ionen. Bei Berücksichtigung von weiteren Kanten- und Punktspannungen, die von Stufen auf den Kristallebenen herrühren und einen Beitrag zu Normalenspannungen leisten, wird das chemische Potential weiter erhöht. Das Membranmodell mit resultierender Normalenspannung ist also bei regulären Kristallsystemen mit ebenen Flächen nur sehr kritisch anwendbar. Vielmehr sollte eine Erhöhung des chemischen Potentials aus dem energetischen Oberflächenbeitrag, der bei sinkender Größe eines Kristalls relativ zum Volumen ansteigt, erklärt werden.

Um die Größe von Kristallen trotzdem mit einem Radius beschreiben zu können, wird als Äquivalent der Radius r eines Kristalls herangezogen, der definiert ist durch [41]:

$$r = 3 \frac{V_{Krist}}{A_{Krist}} \quad (3.27)$$

Aus diese Weise ist eine Erhöhung des chemischen Potentials bei kleinen Kristallen mit Gleichung Gl. 3.26 beschreibbar.

3.3 Beeinflussung der Gleichgewichtslage in einem Festkörper-Fluid-System

3.3.1 Spannungszustand des Festkörpers

Es wurde bereits erörtert, dass in Festkörpern ein Unterschied zwischen der Oberflächenspannung γ als Maß für die Oberflächenbildungsarbeit und dem Oberflächenspannungstensor σ_{ij}^s bzw. als skalare Größe⁷ $\sigma^s = \frac{1}{3} \sigma_{ii}^s$, der den Spannungszustand der Oberfläche ausdrückt, existiert. Es stellt sich die Frage, inwieweit eine Differenz dieser Größen das Gleichgewicht zwischen einem (einkomponentigen) Festkörper und dem Fluid beeinflusst [34]. Bei den folgenden Herleitungen wird von Annahme ausgegangen, dass ein Unterschied zwischen den beiden Oberflächengrößen γ und σ_{ij}^s existiert.

⁷Es gilt die Einsteinsche Summenkonvention

Die innere Energie eines **einkomponentigen Festkörpers** mit Oberfläche, der in Kontakt mit einem Fluid steht, beträgt:

$$U_s = TS_s - p_s V_s + \mu_s n_s \quad (3.28)$$

$$= TS_s - \left(p_l + \frac{2\sigma^s}{r} \right) V_s + \mu_s n_s \quad (3.29)$$

Der Index s in obigen Variablen bezieht sich dabei auf den festen Zustand. Der Druck p_s im Festkörper wird dabei vom äusseren Druck p_l und dem Beitrag der Oberflächenspannung bestimmt; σ^s ist dabei die skalare GröÙe des Oberflächenspannungstensor, es wird also ein hydrostatischer Zustand vorausgesetzt. Andererseits gilt für den Festkörper auch:

$$U_s = TS_s - \left(p_l + \frac{2\gamma}{r} \right) V_s + \mu_s n_s \quad (3.30)$$

Dieser Festkörper steht mit dem Fluid in Kontakt und im Gleichgewicht gilt $\mu_s = \mu_l$ und es wird aus Gl. 3.30:

$$U_s = TS_s - \left(p_l + \frac{2\gamma}{r} \right) V_s + \mu_l n_s \quad (3.31)$$

Subtrahieren der Gleichungen Gl. 3.31 von Gl. 3.28 ergibt [34]:

$$\mu_s - \mu_l = 2 \left(\frac{\sigma^s - \gamma}{r} \right) \frac{V_s}{n_s} \quad (3.32)$$

bzw. für ein Mehrkomponenten-System (mit n_s der Summe aller i -Spezies im Festkörper [34]):

$$\mu_{i,s} - \mu_{i,l} = 2 \left(\frac{\sigma^s - \gamma}{r} \right) \frac{V_s}{n_s} \quad (3.33)$$

Gl. 3.32 beschreibt also, dass unterschiedliche GröÙen von σ_s und γ eine Differenz des chemischen Potentials der spezifischen Komponenten in den beiden anwesenden Phasen zur Folge hat (diese Relation wurde bereits von Gibbs hergeleitet). Diese Gleichung kann auch als Beschreibung einer treibenden Kraft der chemischen Potentiale einer Komponente i zwischen der festen und flüssigen Phase aufgefasst werden.

Befindet sich beispielsweise ein i -komponentiger Festkörper in Kontakt mit seiner gesättigten Lösung und wird durch mechanische Belastung durch Erhöhung des Oberflächenspannungskalars σ_s des Festkörpers sein chemisches Potential erhöht

$$\mu_{i,s} = \mu_{i,s}^\circ + 2 \frac{V_s \sigma^s}{n_s r} \quad (3.34)$$

so erhöht sich im Gleichgewicht ebenfalls das chemische Potential der Komponenten i in der Lösung, das sich allgemein errechnet zu

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,s}^\circ + RT \ln \frac{c_i}{c_i^\circ} \quad (3.35)$$

Der Standardzustand bezieht sich dabei auf das chemische Potential der Komponente i einer hypothetisch idealen 1-molaren Lösung. Durch Gleichsetzen von Gl. 3.34 und 3.35 erhält man:

$$RT \ln \frac{c_i}{c_i^o} = 2 \frac{V_s \sigma^s}{n_s r} \quad (3.36)$$

Das bedeutet, dass sich die Konzentrationsüberhöhung c_i in der Lösung durch Erhöhung der Oberflächenspannung einhergeht. Die Oberflächenspannung σ^s ist eine Funktion von γ im Sinne der Oberflächenenergie, es ist also $\gamma = f(\sigma_s)$ (vgl. Gl. 3.21). Die Arbeit γdA , die für die Bildung einer Oberfläche aufzuwenden ist, hängt natürlich vom Oberflächen-Spannungszustand σ_s ab, der durch elastische Verformung variiert werden kann. Es ist also bei einer zusätzlich mechanisch verspannten Oberfläche vergleichsweise mehr Oberflächenbildungsarbeit aufzuwenden als bei einer Oberflächenbildung im unbelasteten Referenzzustand. **Durch Erhöhung des Spannungszustandes des Festkörpers kann also eine Übersättigung der im Gleichgewicht stehenden Lösung erreicht werden [31, 32, 34].** Ansonsten ist Gl. 3.36 analog zur sog. Gibbs-Thomson-Gleichung (s.u.) zu betrachten.

Um den Differenzterm der Oberflächenspannungen von Gl. 3.32 zu verdeutlichen, kann unter Berücksichtigung von Gl. 3.21 bzw. bei Annahme, dass die Verformung der Oberfläche nur aus der Änderung der Oberflächengröße ΔA und nicht der Gestalt (Scherverformung) besteht (siehe [29]), geschrieben werden (für ein 1-komponentiges System):

$$\mu_s - \mu_l = 2 \left(\frac{\sigma^s - \gamma}{r} \right) \frac{V_s}{n_s} \quad (3.37)$$

$$= 2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \gamma}{\partial A} \right) A \frac{V_s}{n_s} \quad (3.38)$$

Die Differenz der chemischen Potentiale wird also durch die Änderung der Oberflächenbildungsarbeit γ mit der Änderung der Fläche bestimmt.

3.3.2 Einfluss der Partikelgröße - Ostwaldreifung

Zusätzlich zur äusseren mechanischen Belastung beeinflussen „Größeneffekte“, die die Oberfläche des Systems betreffen, das Kristallisationsgleichgewicht. Zwei Sichtweisen bei der Betrachtung der Größeneffekte treten bei Kristallen zutage:

- Der Einfluss der Krümmung bzw. Radius auf das mechanische Gleichgewicht, d.h. die Betrachtung einer resultierenden Spannung durch die Krümmung des Systems
- Der Einfluss des Radius als Maß für die Größe (der Radius drückt das Oberflächen-Volumenverhältnis einer Äquivalentkugel aus) und damit Oberflächenenergie des Systems

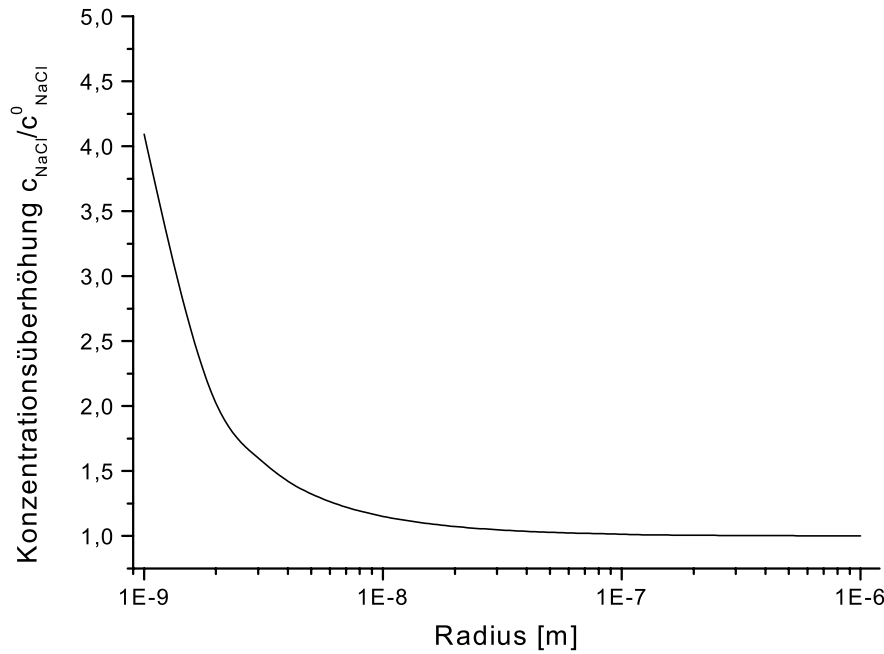


Abb. 3.1: Die Konzentrationsüberhöhung einer NaCl-Lösung in Kontakt mit NaCl-Partikeln mit dem Radius r (bei 298 K, $\gamma_{sl}[100]$)

Die Größe eines Subsystems respektive Kristallkorns besitzt also Einfluss auf sein chemisches Potential und damit das Kristallisationsverhalten. Hier findet bei ausreichend kleinen Kristallen eine Erhöhung des chemischen Potentials der Festkörperphase gegenüber der NaCl-Lösung statt und eine Übersättigung der fluiden Phase ist möglich. Der Einfluss der Größe des Systems auf die Übersättigung bzw. Konzentrationsüberhöhung beschreibt die Relation:

$$\ln \frac{c_i}{c_i^0} = \frac{2\gamma_{sl}}{r} \frac{V_n}{\nu RT} \quad (3.39)$$

mit c_i^0 der Gleichgewichtskonzentration der Komponente i für $r \rightarrow \infty$, der Grenzflächen-spannung γ_{sl} , ν der Zahl der gebildeten Ionen aus dem Formelumsatz für die Dissoziation und dem molaren Volumen V_n . Für NaCl bei $T = 298\text{K}$ und den Werten $\gamma_{sl} = 0,129\text{ Jm}^{-2}$ für die niedrigerenergetische Oberflächenlage [100] nach [44] und $V_n = 27,06 \cdot 10^{-6}\text{ m}^3\text{ mol}^{-1}$ für das molare Volumen von NaCl ergibt sich der in Abb. 3.1 dargestellte Verlauf. Bei einem Radius $r = 1\text{ }\mu\text{m}$ ergibt sich eine Konzentrationsüberhöhung von 0,1 %, bei einem Radius von $r = 0,1\text{ }\mu\text{m}$ eine Überhöhung von 1,1 % und bei einem Radius von $r = 0,01\text{ }\mu\text{m}$ eine Überhöhung von 11,9 %. Dieser Effekt der Konzentrationsüberhöhung fällt also bei sehr kleinen Partikeln $< 1\text{ }\mu\text{m}$ ins Gewicht. Das Phänomen der sog. Ostwald-Reifung beschreibt

den Kristallisationsvorgang in einem System, das aus verschiedenen großen Partikeln besteht (z.B. Korngefüge mit anwesendem Fluid). Infolge der geschilderten Konzentrationserhöhung lösen sich kleine Partikel auf und größere Partikel wachsen durch Kristallisation (sog. unstetige Kornvergrößerung). Im Gegensatz dazu existiert auch der Fall, dass sich die Gesamtheit der Partikel gleichmäßig durch Kristallisation vergrößert (sog. stetige Kornvergrößerung), hier spielt die Konzentrationsüberhöhung von Partikeln keine Rolle, da sie insgesamt zu groß sind und das Kornwachstum geschieht durch Anwesenheit von z.B. übersättigtem Fluid.

Die Gibbs-Thomson Gleichung beschreibt also das thermodynamische Gleichgewicht von Partikeln mit einem anwesenden Fluid.⁸

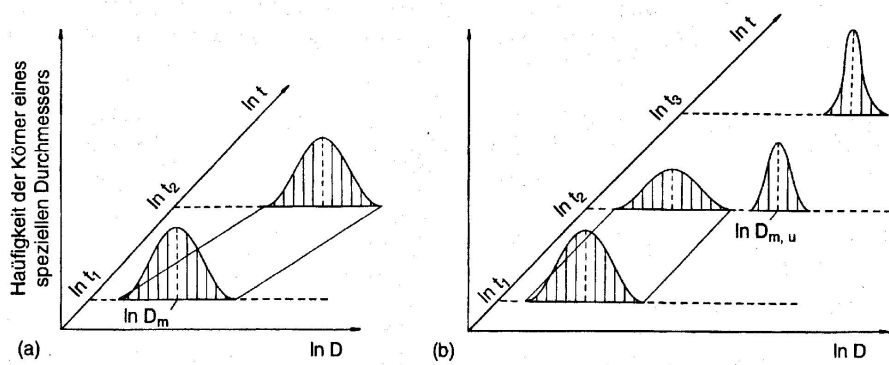


Abb. 3.2: Die Korngrößenverteilung bei Kristallisation während a) einer stetigen und b) einer unstetigen Kornvergrößerung [35]

⁸Im Gegensatz dazu beschreiben Ausdrücke zum kritischen Keimbildungsradius r_{crit} die thermodynamische Bedingung der generellen Existenz eines Kristallits in Abhängigkeit seiner Größe bzw. Radius.

3.4 Kristallisations- und Auflösungsmechanismen

In dem betrachteten System wird die Festkörpermatrix aus NaCl bzw. Steinsalz mechanisch belastet und es ergibt sich infolge unterschiedlicher Korngrößen und Lückengrade ein räumlich heterogener Spannungszustand in der Matrix. Durch diesen Spannungszustand wird sich eine ebenfalls anisotrope Verteilung des chemischen Potentials von NaCl im Festkörper (Kap. 3.2.1, Gl. 3.15) und in der Oberfläche (Kap. 3.2.2, Gl. 3.20) ergeben; der Festkörper ist dabei mit gesättigter Salzlösung in Kontakt. Durch die Erhöhung des chemischen Potentials sowohl des Festkörpervolumens wie auch der Festkörperoberfläche gegenüber dem weiterhin konstanten chemischen Potentials der NaCl-Lösung wird sich die Festkörperphase auflösen und die bis dahin gesättigte NaCl-Lösung übersättigen. Es findet also Auflösung des Festkörpers infolge der mechanischen Belastung statt

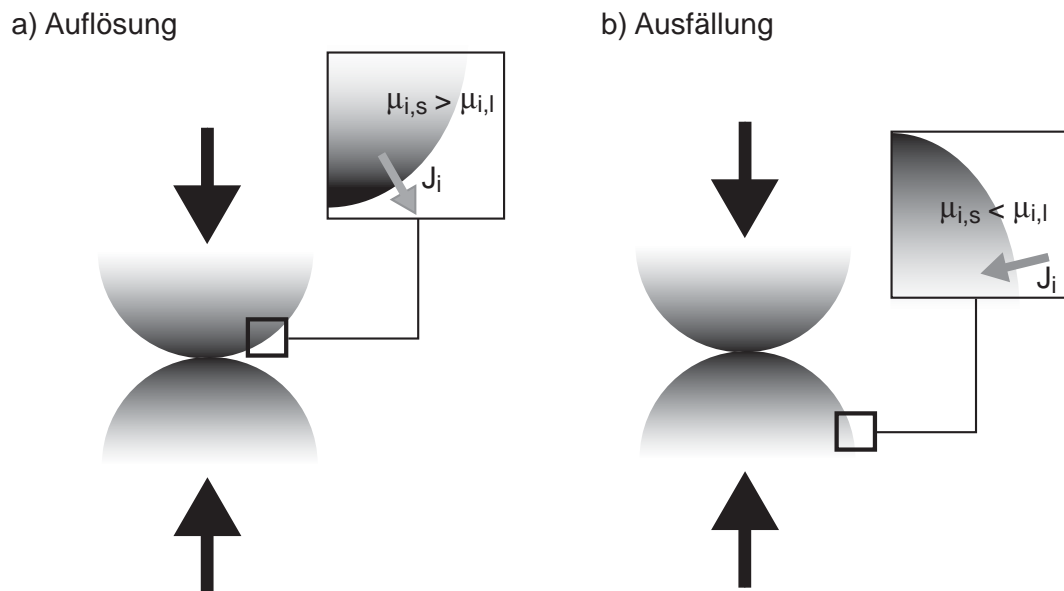


Abb. 3.3: Mechanismus der Auflösung und Ausfällung von NaCl über einen übersättigten Zustand der anwesenden Salzlösung. Das betrachtete System unterliegt einer axialen Druckbelastung.

Die übersättigte Lösung gelangt durch diffusive und konvektive Prozesse an Stellen der Festkörperoberfläche, an denen das chemische Potential von NaCl geringer ist als die der Lösung. Das geschieht an ausgezeichneten Stellen, an denen das Volumen bzw. die Oberfläche einen insgesamt niedrigeren Spannungszustand besitzt als in den belasteten Gebieten, es findet dort also Kristallwachstum statt. Der gesamte Prozess ist schematisch in Abb. 3.3 dargestellt.

In der Literatur wird ein solcher Vorgang unter Einbeziehen der mechanischen Entwicklung (plastische Verformung) als Drucklösung bzw. „Pressure-solution“ bezeichnet, daneben

existieren andere synonyme Bezeichnungen in der angelsächsischen Literatur („Fluid-phase diffusional creep“ durch Schutjens [16]; „Solution-precipitation creep“ durch Raj et al. [18]; „Fluid-assisted diffusional creep“ durch Spiers et al. [15]). Dabei werden unter dem Begriff der Drucklösung verschiedene Mechanismen subsummiert, die zu diesem Verformungsmechanismus beitragen. Die verschiedenen Autoren messen den einzelnen Mechanismen der Drucklösung unterschiedliches Gewicht bei; **gleich ist bei allen Betrachtungsweisen jedoch das erhöhte chemische Potential der betrachteten Komponenten in der Festkörperphase durch mechanische Einwirkung gegenüber der Salzlösung und der dargestellte Mechanismus der Auflösung und Kristallisation.**

3.4.1 Kristallisation

Es muss auch der Mechanismus der Kristallisation betrachtet werden. Kristallisation und damit Kristallwachstum an Oberflächen tritt dann auf, wenn ein übersättigtes Fluid in Kontakt mit der Oberfläche steht. Der Grad der Übersättigung wird gemäß verschiedener Konventionen angegeben [45]. Gebräuchlich sind die beiden Definitionen

$$S_1 = \frac{c_i}{c_i^o} \quad (3.40)$$

und

$$S_2 = \frac{a_i}{a_i^0} = \exp \frac{\mu_{i,l} - \mu_{i,s}}{RT} \quad (3.41)$$

unter Benutzung von

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \quad (3.42)$$

mit a_i mit der Aktivität der Komponente i in der Lösung, a_i^0 der Aktivität der gesättigten Lösung und $\mu_{i,l}$ dem chemischen Potential der Komponente i in der Lösung bzw. $\mu_{i,s}$ im Festkörper.

Der Mechanismus des Kristallwachstum wird in der Literatur in verschiedenen Modellen diskutiert, die in Abhängigkeit der interessierenden Aspekte ausgewählt werden sollten. Folgende Modelle lassen sich einordnen [45]:

1. Oberflächenenergie-Theorien (*Surface energy theories*)
2. Adsorptionslagen-Theorien (*Adsorption layer theories*)
3. Kinematische Theorien (*Kinematic theories*)
4. Bildungs- und Ausbreitungsmodelle (*Birth and spread models*)
5. Film-Theorie (*Diffusion-reaction theories*)

Theorie 1 beschäftigt sich mit der energetisch idealen Morphologie eines Kristalls, trifft aber keine Aussagen zur Kinetik des Wachstums.

Die Theorien 2-4 befassen sich nur mit der Wachstumsgeschwindigkeit und -art von Kristalloberflächen unter Berücksichtigung von oberflächentopologischen Fragestellungen⁹. Hier finden sich z.B. das Modell der Kristallisation an Oberflächen von Kossel und die sog. BCF-Theorie, die einen Zusammenhang zwischen der Kristallisationsgeschwindigkeit mit dem Grad der Übersättigung herstellt [45].

Theorie 5 berücksichtigt den Aspekt der Einflüsse durch das anwesende, übersättigte Fluid und vernachlässigt die Art der Kristallisation an der Oberfläche.

Da die Theorie 5 nicht nur die Geschwindigkeit des Oberflächenaufbaus bei der Kristallisation berücksichtigt, sondern den Transport der kristallisierenden Spezies an die Kristalloberfläche, wird dieses Modell näher betrachtet. Ferner besteht das experimentelle System in dieser Arbeit aus einer strömenden Salzlösung durch ein Kristallgefüge, so dass mit dieser Theorie Aussagen über den Einfluss der Art der Strömung auf die Kristallisation bzw. Auflösung gemacht werden können.

In der Film-Theorie bei der Kristallisation wird angenommen, dass die kristallisierende Spezies aus dem homogenen, übersättigten Volumen durch eine Diffusionsgrenzschicht der Dicke δ und anschließend durch eine sog. Reaktionsgrenzschicht¹⁰, die einen unbeweglichen Film darstellt, hindurchtreten muss, um an die Oberfläche zu gelangen (Abb. 3.4). Es treten also zwei elementare Schritte auf: ein Diffusionsschritt und ein Reaktionsschritt an der Kristalloberfläche, in dem die kristallisierende Spezies in das Festkörperoberflächengitter eingebaut wird.

Quantitativ werden diese beiden Schritte durch lineare Ansätze für die Stoffmengenströme beschrieben. Für den Diffusionsprozess gilt:

$$n_i = \frac{D_{ij}}{\delta} A (c_i^{bulk} - c_i(\delta_1)) \quad (3.43)$$

$$= k_d A (c_i^{bulk} - c_i(\delta_1)) \quad (3.44)$$

Für den Reaktionsprozess gilt mit der Gleichgewichtskonzentration c_i^{surf} an der Oberfläche:

$$n_i = k_r A (c_i(\delta_1) - c_i^{surf}) \quad (3.45)$$

Da die Konzentrationen in der Diffusionsschicht nur schwierig zu bestimmen sind, wird ein pragmatische Ansatz gemacht, indem Gl. 3.43 und Gl. 3.45 verbunden werden zu:

$$n_i = k_{ov} A (c_i^{bulk} - c_i^{surf})^k \quad (3.46)$$

⁹Die Anwesenheit von Schraubenversetzungen an der Oberfläche kann die Kristallisationsgeschwindigkeit erheblich erhöhen [45]

¹⁰Oft auch als Adsorptionsschicht in der Literatur bezeichnet

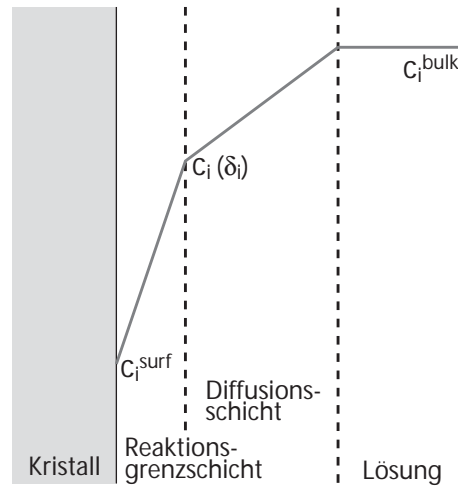


Abb. 3.4: Konzentrationsverläufe bei der Kristallisation

Der Stoffdurchgangswiderstand k_{ov} vereint den Stoffübergang durch Diffusion und Reaktion, der Koeffizient k wird als Anpassungskoeffizient betrachtet, der die Reaktionsgeschwindigkeit des Einbaus beinhaltet [45]. Für den Stoffdurchgangswiderstand k_{ov} gilt:

$$\frac{1}{k_{ov}} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \quad (3.47)$$

bzw.

$$k_{ov} = \frac{k_d k_r}{k_d + k_r} \quad (3.48)$$

Mit diesem Ansatz können zwei Fälle unterschieden werden. Bei sehr schnellen Reaktionen ist $k_r \gg k_d$, so dass sich Gl. 3.48 auf $k_{ov} = k_d$ reduziert. Diese Art Kristallisationsprozess wird also durch die Geschwindigkeit des Stoffüberganges mit dem Diffusionskoeffizienten D_{ij} und der Grenzschichtdicke δ bestimmt und kann durch z.B. Art des Strömungszustandes beeinflusst werden. Daneben existiert auch der Fall $k_s \gg k_r$, wodurch $k_{ov} = k_r$, der Übergang also durch die Reaktionsgeschwindigkeit des Einbaus an der Oberfläche bestimmt wird. Es wurden in der Literatur Kristallisations- wie auch Auflösungsprozesse von Salzen betrachtet und versucht, sie in Klassen des „Diffusionstyps“ und des „Reaktionstyps“ einzuteilen. NaCl fällt dabei in die Klasse des „Diffusionstyps“, so dass Oberflächenreaktionen dort sehr schnell ablaufen [46].

3.4.2 Auflösung und Übersättigung

Essentiell in der Betrachtung des Mechanismus der „Drucklösung“ ist der Prozess der Auflösung des Festkörpers unter mechanischer Belastung. Die Änderung des chemischen Potentials unter mechanischer Belastung wurde bereits ausführlich in Kap. 3.4 und der Einfluss auf das Fest-flüssig-Gleichgewicht in Kap. 3.3 erörtert.

Der Prozess der Auflösung kann nach demselben Ansatz wie im vorigen Kapitel beschrieben werden:

$$n_i = k_{ov} A \left(c_i^{surf} - c_i^{bulk} \right)^l \quad (3.49)$$

mit einem sog. Desintegrationschritt, der den Ausbau bzw. -widerstand aus der Oberfläche beschreibt und ebenfalls einem Diffusionsschritt. Bei der Auflösung eines ionischen Festkörpers muss das anwesende Fluid gegenüber dem Festkörper untersättigt sein in dem Sinne, dass ein Gradient des chemischen Potentials bezüglich der Komponenten besteht. Das geschieht durch die Erhöhung des chemischen Potentials der Komponenten des Festkörpers, indem der Festkörper mechanisch belastet wird und er sich elastisch verformt (Gl. 3.37); die Komponenten einer Lösung, die zuvor mit dem unbelasteten Festkörper im Gleichgewicht standen, besitzen nun ein kleineres chemisches Potential gegenüber denen des Festkörpers, so dass ein treibendes Gefälle für Stofftransport entsteht.

Es wurden bereits zwei Fälle besprochen, die in dieser Arbeit vorkommen können:

1. Der Festkörper wird mit demselben Druck belastet, unter dem sich die in Kontakt stehende Lösung befindet
2. Der Festkörper wird mit einem Druck belastet, der von dem Druck der in Kontakt stehenden Lösung abweicht

Der erste Fall wurde in einem Kooperationsprojekt [6] bearbeitet, das dieser Arbeit zugrunde liegt. Unter anderem wurde mit dem Modell nach Pitzer, Peiper, Busey [26] der Sättigungszustand von relevanten Elektrolytlösungen bei verschiedenen Drücken und Temperaturen bestimmt, um den Einfluss des Druckes auf die Lage des Elektrolytgleichgewichtes zu quantifizieren. Parallel dazu wurden experimentelle Arbeiten durchgeführt, bei denen u.a. eine bei $p = 1$ bar und T gesättigte NaCl-Salzlösung auf den Druck von $p = 100$ bar gebracht und dann unter diesem Druck durch ein Bett aus NaCl-Kristallen strömen gelassen wurde. Es konnte Auflösung der NaCl-Kristalle beobachtet werden. Hier standen also die Festkörperphase und die anwesende Lösung unter gleichem Druck und Temperatur; die fluide Phase hat sich also bis zum Sättigungsgleichgewicht aufgesättigt.

Der zweite Fall wurde bereits experimentell von Tada et al. [48] untersucht. In dem Versuchsaufbau wurde eine Quarzschneide auf die [100]-Oberfläche eines NaCl-Einkristalls mit variablen Drücken gepresst. Eine gesättigte NaCl-Lösung (bezogen auf den unbelasteten Zustand) stand dabei im Kontakt mit dem Einkristall. Das resultierende Auflösungsbild des Einkristalls ist in Abb. 3.5 dargestellt.

Durch Erhöhung des chemischen Potentials von NaCl an der Oberfläche durch zum einen die elastische Verformung zum anderen die Bildung von Stufenversetzungen an der Oberfläche fand ein Stoffstrom von NaCl von der Oberfläche in die Lösung statt, die sich übersättigte und an anderer Stelle wieder auskristallisierte. Offenbar ist eine gesättigte NaCl-Lösung relativ einfach in einen metastabilen, übersättigten Zustand zu bringen. Das Auflösungs- bild lässt sich plausibel nach einem vereinfachten Modell erklären. Durch axiale Belastung des Einkristalls tritt eine radiale Spannungsverteilung von der Oberfläche in den Kristall auf, die proportional zu r^3 abnimmt, da eine Halbkugel als Spannungsraum angenommen werden kann. Entlang der Oberfläche werden sich infolge plastischer Verformung Stufenversetzungen bilden, die sich aber auf einem radialen Umfang um den Belastungspunkt sammeln werden, da die Spannung nach r^3 abnehmen wird (Abb. 3.6).

Zusätzlich verursacht jede Versetzung ein Aufstauen nachfolgender Versetzungen [35]. An dem Oberflächenort des höchsten chemischen Potentials von NaCl tritt nun bevorzugt Auflösung auf, es entsteht eine radiale Auflösungsvertiefung. Da nun eine neue Oberfläche entstanden ist, an der sich Stufen an der Oberfläche durch die Versetzungen aus dem Kristall frei bilden können, bildet sich ein erhöhtes chemisches Potential von NaCl an der Fläche b und es werden dort erhöhte Auflösungsraten beobachtet (Abb. 3.5). Ferner findet durch die geometrische Änderung eine Spannungskonzentration an der Fläche c statt, wodurch auch dort eine Erhöhung des chemischen Potentials von NaCl resultiert und Auflösung beobachtet wird.

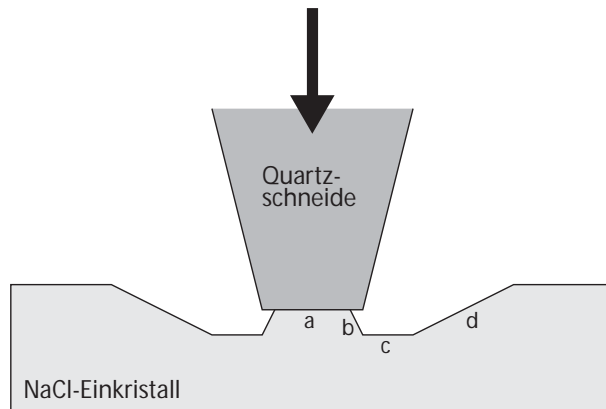


Abb. 3.5: Experiment von Tada et al.[48]. Die Quarzschneide besitzt einen Durchmesser bei a von 0,26 mm. An der Fläche b wurde der Ort der höchsten Auflösung identifiziert ($11 \mu\text{m d}^{-1}$), die Auflösungsrate an der Fläche c betrug $3 \mu\text{m d}^{-1}$.

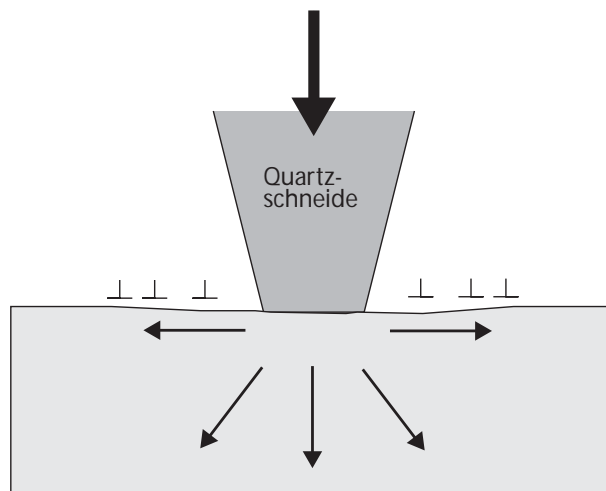


Abb. 3.6: Es entsteht eine radiale Spannungsverteilung im Kristall und Versetzungen werden sich u.a. an der Oberfläche auf einem Umfang um den ausgezeichneten Spannungspunkt aufstauen.

Kapitel 4

Gesamtverhalten NaCl-System

Nach der Besprechung der wesentlichen relevanten Mechanismen in dem System NaCl- $\text{Na}^+/\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$, die mechanisch bzw. thermodynamisch beeinflusst sind, werden sie zu einem Gesamtmodell kombiniert. Das Verständnis der dynamischen Vorgänge auf der Festkörperebene ist essentiell, um die Veränderung des Durchlässigkeitsverhalten von Steinsalzgrus unter mechanischer Belastung zu verstehen. Das Durchlässigkeitsverhalten bzw. die Permeabilität wird von der Geometrie des durchströmten Mediums bestimmt. Insofern sollte die Ursache für eine zeitliche Änderung der Durchlässigkeit bei Steinsalzgrus unter mechanischer Belastung in der Charakteristik des Porenraums gesucht werden.

4.1 Gesamtmodell und Diskussion

Das Modell in Abb. 4.1 trennt die Mechanismen, die zu einer Änderung der Festkörpermatrix bei den untersuchungsrelevanten Bedingungen beitragen, in einen Ast der mechanischen Entwicklung und der Rekristallisation (Thermodynamische Entwicklung). Eine Kristallit-Gesamtheit, die in einem Salzgrus-Modellkern vorliegt, wird in der mechanischen Entwicklung zunächst kompaktiert, d.h., durch mechanische äussere Belastung des Salzgrus-Modellkernes rücken Kristallite näher zusammen und verringern den Porenraum. Zusätzlich wird das Kristallitsystem elastisch verformt. Durch weitere Spannungsbeanspruchung kommt es zu einer plastischen und bruchhaften Verformung (Kataklastisches Fließen) wodurch der Porenraum weiter verringert wird. Bei der thermodynamischen Entwicklung im Form der Rekristallisation entsteht zunächst eine Spannungskonzentration bei belasteten Partikeln, die miteinander in Kontakt stehen, durch Verringerung der globularen Querschnittsfläche. Dadurch erhöht sich das chemische Potential der Oberfläche (und auch des Festkörpervolumens) durch primär elastische Verformung der Oberfläche. Zusätzlich ist plastische Verformung durch radiale Versetzungsbewegungen parallel zum Partikelkontakt möglich. Durch plastische Verformung entstehen kleine Kanten an der Festkörperoberfläche, wodurch die Oberflächenenergie ebenfalls erhöht wird. An diesen Oberflächenorten erhöhten chemischen Potentials findet nun Auflösung statt und die Querschnitte der Partikeln

verringern sich, bis es durch Überschreiten der Festigkeitsgrenze zum Bruch in Kornachse kommt und die Körner weiter axial zusammenrücken. Dieser Mechanismus der Spannungskonzentration, Auflösung und bruchhafter Verformung (Drucklösung) kann dabei mehrere Male ablaufen. Das aufgelöste Material kristallisiert dann an weniger belasteten Stellen aus.

In der Literatur existieren ähnliche Vorstellungen zu den Mechanismen der Drucklösung bei der Kompaktion von Halit-Aggregaten, die Ursachen der Erhöhung des chemischen Potentials sind jedoch unterschiedlich. Ebenso ist eine Betrachtung im Sinne eines Phasenablaufs wie in diesem Modell vorgestellt, noch nicht gemacht worden.

Hickman et al. [12] suchten die Ursache der Drucklösung bzw. der Erhöhung des chemischen Potentials in den Krümmungsradien der beteiligten Partikeln. Sie entwickelten auf ihrer Vorstellung aufbauend ein Modell des Zwickelwachstums an der Kontaktfläche zwischen zwei Partikeln („neck growth“). In ihrer Vorstellung wird durch die positive Krümmung der runden Salzpartikel das chemische Potential des Systems erhöht, wodurch sich an den Stellen der positiven Krümmung Material auflöst und an den Zwickeln mit negativer Krümmung kristallisiert. Kritisch bei diesem Modell ist anzumerken, dass Halit (NaCl) unter realen Bedingungen nicht in globularen Partikeln kristallisiert (sondern vielmehr ebene Flächen besitzt) und die Vorstellung einer Erhöhung des chemischen Potentials durch eine Krümmung gemäß dem Membranmodell fraglich ist (vgl. Kap. 3.2.3). Vielmehr drückt ein Term in der Form $\frac{2\sigma}{r}V_m$ die Oberflächenenergie durch die Anwesenheit einer Oberfläche aus. Allenfalls bei sehr kleinen Partikeln (im Nanometerbereich) kann der Einfluss von Kanten- und Punktspannungen als Oberflächendefekte eine Erhöhung des chemischen Potentials durch resultierende Spannungen in das Innere des Kristallits bewirken.

Spiers et al. [17] nahmen als Basismechanismus der Drucklösung bei flächig aufeinanderliegenden Partikeln („Plasticity-coupled pressure solution“) die Bildung von Versetzungen infolge plastischer Verformung in der Nähe der Kontaktflächen und Erhöhung des chemischen Potentials des Kristallitvolumens durch elastische Arbeit bei der Kompression an. Berücksichtigung bzw. einen expliziten Ausdruck für die Erhöhung der Oberflächenspannung durch die elastische Verformung der Oberfläche findet in dieser Arbeit nicht Eingang. Daneben diskutieren die Autoren ein Modell der Drucklösung innerhalb der Grenzfläche zweier Partikeln („Grain boundary diffusional pressure solution“). Bei Anwesenheit von Poren innerhalb der Partikelkontakte, die mit einer gesättigten Salzlösung gefüllt sind, kommt es durch mechanische Belastung der Partikeln zu einer Erhöhung des chemischen Potentials und Auflösung in der porösen Kontaktfläche.

Eine Übersicht zu diesen Mechanismen im Steinsalzgefüge findet sich bei [44].

Der ideale „Endzustand“ dieser Veränderungsmechanismen aus mechanischer und thermodynamischer Entwicklung ist ein Gefüge ohne Hohlräume, das aus Polyedern besteht¹. Ein Gefüge aus Polyederkristallen begegnet der Forderung einer maximalen Raumerfüllung eines vorgegebenen Gefüges unter kristallisierenden Bedingungen (Bildung eines Kristall-

¹Minimierung des freien Enthalpie der Oberfläche des Kristall durch die sog. Wulffsche Konstruktion (z.B. [39, 11, 23])

volumens aus einer übersättigten Salzlösung führt zu einer Minimierung der freien Enthalpie des Gesamtsystems) und einer Minimierung der Oberflächenenergie der verschiedenen indizierten Kristallflächen [35, 38].

4.2 Relevanz für das Transportverhalten

Das Ziel dieser Arbeit ist die experimentelle Untersuchung des kombinierten Permeabilitäts-Porositätsverhalten von Steinsalzgrus unter erhöhten Temperaturen. Insbesondere soll untersucht werden, inwieweit das Transportverhalten von Steinsalzgrus durch konventionelle Permeabilitäts-Porositäts-Relationen beschreibbar ist und ob temperaturbedingte Abweichungen existieren. Diese Relationen sind für die Auslegung des Transportverhaltens in Salzbergwerken essentiell.

Das durchströmte, reale Steinsalzsystem kann wegen seiner enormen Komplexität nicht mit den theoretischen Betrachtungen der vorangegangenen Kapitel modelliert werden; eine Modellierung ist auch nicht Ziel dieser Arbeit. Das tatsächliche Permeabilitäts-Porositäts-Verhalten soll in dieser Arbeit experimentell bestimmt werden und in die Modellierung von Störfallszenarien Eingang finden. Allenfalls dienen die theoretischen Betrachtungen dazu, zum einen Tendenzen des Systemverhaltens prognostizieren zu können. Zum anderen dienen sie dem allgemeinen Verständnis des zu untersuchenden Systems und dem besseren Einordnen von experimentellen Sachverhalten.

Für das Steinsalzsystem können folgende Annahmen für die Veränderungen des Systems unter mechanischer und thermodynamischer Entwicklung, die für das Transportverhalten relevant sind, formuliert werden:

1. Durch den Mechanismus der Drucklösung kommt es zu einer Umstrukturierung des Gefüges mit einem höheren Raumerfüllungsgrad, das bedeutet, die Probe kompaktiert und das äussere Volumen sinkt. Der Porenraum aus gebrochenen Partikeln wird durch die Kompaktion verringert, d.h., der für den Fluidtransport zur Verfügung stehende Raum wird reduziert.
2. Theoretische Ansätze, die das Kriechen von Salzgrus infolge von Drucklösung und Versetzungskriechen beschreiben, besitzen für die Kriechrate einen exponentiellen Ansatz nach Arrhenius. Die Kriechrate bei erhöhten Temperaturen sollte deswegen ebenfalls erhöht sein. Da die Permeabilität mit dem Porenraum bzw. der Verformung der Festkörpermatrix gekoppelt ist, sollte ebenfalls ein deutlich erhöhter, zeitlicher Permeabilitätsabfall bei hohen Temperaturen zu beobachten sein und ein schnelleres Verschließen.
3. Da nach der Verformungsmechanismenkarte für Steinsalz die relevanten Verformungsmechanismen Drucklösung und Versetzungskriechen in einem Temperaturbereich zwischen $T_1 = 298\text{ K}$ und $T_2 = 423\text{ K}$ vorherrschend sind, sollten sich Durchlässigkeits-Porenraum-Korrelationen (Permeabilitäts-Porositäts-Korrelationen) nicht signifikant

voneinander unterscheiden. Zwar laufen bei höheren Temperaturen Kriechprozesse schneller ab, wodurch auch der Porenraum schneller konvergiert. Die Porenart und -form sollte sich aber nicht wesentlich ändern und somit auch nicht das Durchlässigkeitsverhalten.

Diese zentralen Annahmen werden in dem experimentellen Teil dieser Arbeit untersucht.

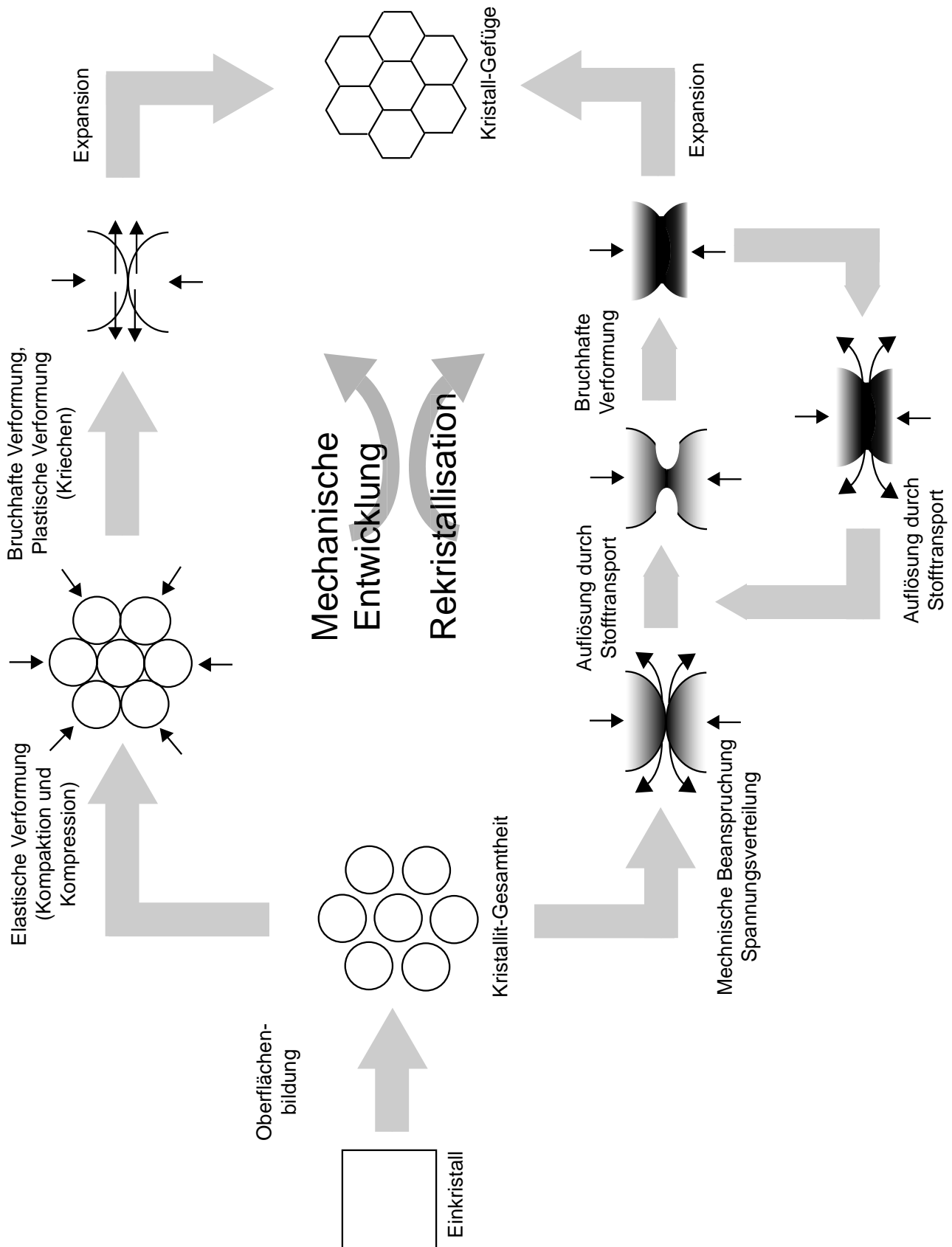


Abb. 4.1: Zusammenführung der thermodynamischen und mechanischen Entwicklung zum Gesamtverhalten des NaCl-Systems.

Kapitel 5

Charakterisierung der Gefügestruktur

5.1 Grundlagen und Definitionen

Die Durchlässigkeitseigenschaften (Permeabilität) eines porösen Körpers werden durch seine Porosität und Porenstruktur bestimmt. Dabei kann die Porosität bzw. das Hohlräumvolumen des Körpers in qualitativer wie in quantitativer Hinsicht betrachtet werden.

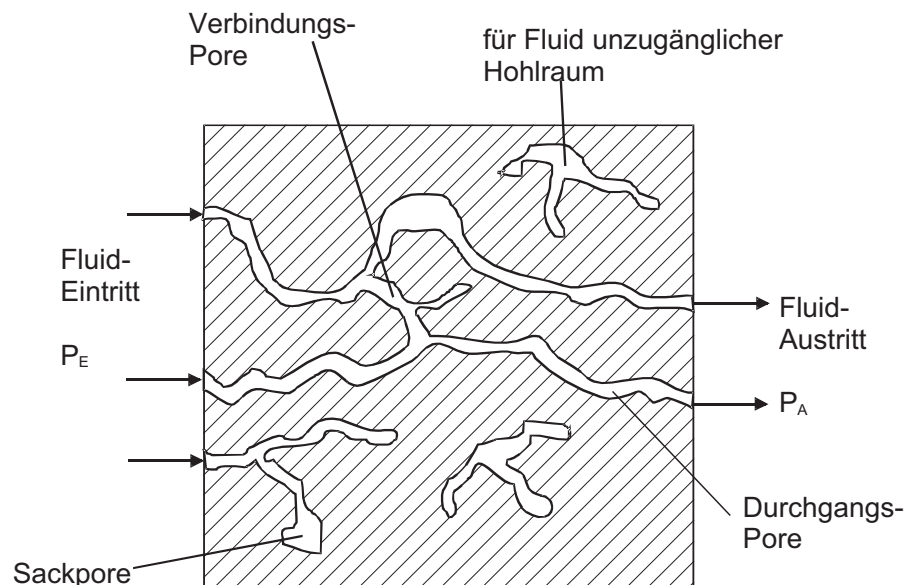


Abb. 5.1: Idealisierte Porenstruktur eines porösen Stoffes

Eine qualitative Beschreibung beschäftigt sich mit der Porenform sowie der Verknüpfung einzelner Poren im dreidimensionalen Raum, sowie eine Charakterisierung durch makrosko-

pische Kennzahlen wie die Porosität, die jedoch keine detaillierte Aussage über die Porenart und Verknüpfung treffen kann. Die quantitative Beschreibung versucht die Porenform durch Kennzahlen zu charakterisieren, wie z.B. das Porenhals-Porenkörper-Verhältnis oder die Konnektivität.

Bei einer qualitativen Betrachtung der makroskopischen Porenstruktur eines porösen Körpers können drei verschiedene Porenarten unterschieden werden: Durchgangsporen, Sackporen und abgeschlossene Poren (Porenstruktur eines porösen Gutes). Durchgangsporen durchziehen den gesamten porösen Körper und bestimmen die Durchlässigkeit für ein Fluid. Sackporen oder sog. „Dead-end“-Poren sind mit „aktiven“ Strömungspfaden verbunden, tragen aber durch das einseitige Enden im Raum zu keinem Durchströmen bei. Abgeschlossene Poren sind von anderen Poren abgetrennt und für Medien nicht zugänglich.

Eine qualitative, makroskopische Größe eines porösen Mediums ist die Porosität. Sie ist allgemein definiert als Verhältnis von Hohlraumvolumen zu äußerem Probenvolumen. Je nachdem, welches Hohlraumvolumen mit dem Probenvolumen in Verhältnis gesetzt wird, werden in Anlehnung an die eingangs definierten *Porenarten* die folgenden *Porositätsarten* definiert (siehe Abb. 5.2):

1. Totale- oder Gesamtporosität $\epsilon_{p,0}$
2. Geschlossene Porosität ϵ_{geschl}
3. Zugängliche (oder effektive, offene) Porosität ϵ_p
4. Sackporosität ϵ_{Sack}
5. Transportporosität $\epsilon_{p,tr}$

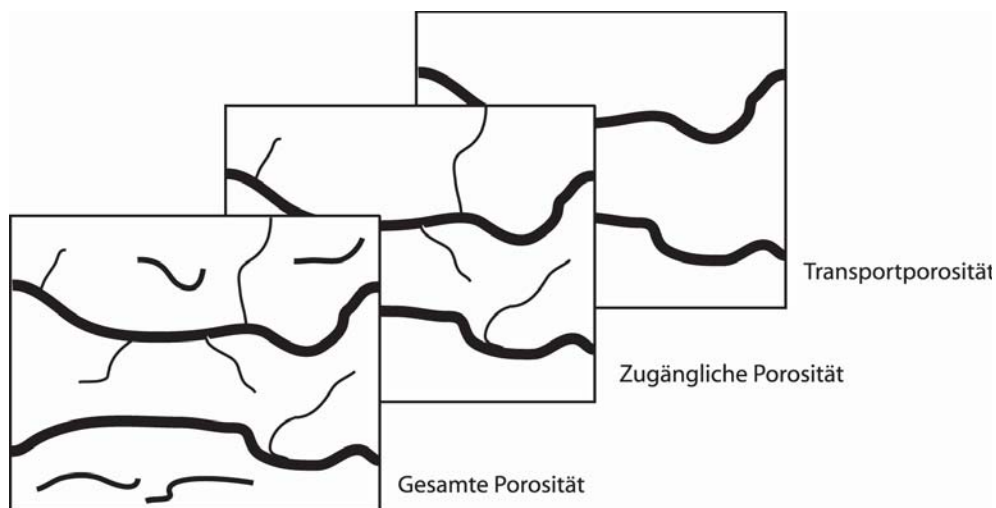


Abb. 5.2: Porositätsarten: (Gesamte Porosität) - (Geschlossene Porosität) = Zugängliche Porosität; (Zugängliche Porosität) - (Sackporosität) = Transportporosität

Die Gesamtporosität $\epsilon_{p,0}$ berechnet sich aus dem Verhältnis von gesamtem Hohlraumvolumen $V_{Hohlraum}$ in einem porösen Gut zum äusseren Volumen V_k ¹ des Probenkörpers:

$$\epsilon_{p,0} = \frac{V_{Hohlraum}}{V_k} \quad (5.1)$$

Von der totalen Porosität ist die zugängliche Porosität ϵ_p (auch effektive oder offene Porosität), zu unterscheiden, die nur das für ein Fluid zugängliche Hohlraumvolumen berücksichtigt. Sie ist definiert als das Verhältnis von zugänglichem Hohlraumvolumen, das sich aus dem Volumen der Durchgangsporen V_{Durch} und der Sackporen V_{Sack} bildet, zu äusserem Probenvolumen V_k :

$$\epsilon_p = \frac{V_{Durch} + V_{Sack}}{V_k} \quad (5.2)$$

Für den Stofftransport durch das poröse Medium sind ausschließlich die miteinander vernetzten Durchgangsporen verantwortlich, Sackporen tragen nicht zum direkten Transport von Fluiden bei, allenfalls dienen sie als „Speicher“-Volumen des Fluids. Deswegen wird die sog. Transportporosität $\epsilon_{p,tr}$ als der Quotient aus dem Volumen der Durchgangsporen und dem äusseren Probenvolumen definiert:

$$\epsilon_{p,tr} = \frac{V_{Durch}}{V_k} \quad (5.3)$$

Für die drei bisher definierten Porositäten gilt der folgende Zusammenhang:

$$\epsilon_{p,0} \geq \epsilon_p \geq \epsilon_{p,tr} \quad (5.4)$$

So ist für poröse Körper, die durch Pressen oder Sintern aus unporösen Primärpartikeln hergestellt wurden, das Auftreten einer kritischen Porosität charakteristisch, unterhalb derer kein Stofftransport durch das poröse Gut mehr erfolgt [75]. In solchen Körpern existieren keine Durchgangsporen, so dass die Transportporosität $\epsilon_{p,tr}$ den Wert Null annimmt, während die Gesamtporosität $\epsilon_{ep,0}$ größer Null ist. Ein solches Verhalten wird durch die Perkolationstheorie beschrieben [76].

Die geschlossene Porosität ϵ_{geschl} besteht aus den für Strömungsfluiden nicht zugänglichen Hohlräumen $V_{geschlossen}$ und wird in Relation zu dem äusseren Volumen V_k des Probenkörpers gesetzt:

$$\epsilon_{geschlossen} = \frac{V_{geschlossen}}{V_k} \quad (5.5)$$

Die Sackporosität ϵ_{Sack} besteht aus einseitig geschlossenen Poren („dead-end“-Poren mit dem Volumen V_{Sack}), die zwar mit den Strömungskanälen verbunden sind, aber nicht aktiv durchströmt werden. Sie wird definiert zu:

$$\epsilon_{Sack} = \frac{V_{Sack}}{V_k} \quad (5.6)$$

¹Der Index k steht für Probenkern

5.2 Ausgewählte Methoden zur Porositätsbestimmung

5.2.1 Pyknometrisches Verfahren

Dieses Verfahren bestimmt die Porosität über eine Messung der Dichte. Die Gesamtporosität $\epsilon_{p,0}$ eines Probenkörpers lässt sich aus der (Roh)Dichte der porösen Probe ρ_k und die Dichte des reinen Feststoffes² ρ_s folgendermaßen berechnen [4]:

$$\epsilon_{p,0} = \frac{\rho_s - \rho_k}{\rho_k} \quad (5.7)$$

Die Dichte ρ_k der porösen Salzprobe ρ_k wird aus ihren äusseren, geometrischen Abmessungen und ihrer Masse bestimmt. Da die Modellsalzkerne als Probenkörper nach der Herstellung abgedreht worden sind, verfügen Sie über eine definierte zylindrische Geometrie, wodurch die geometrische Bestimmung sehr genau vorgenommen werden kann. Der relative Fehler beträgt bei dieser Bestimmung $< 0,1 \%$.

Die Feststoffdichte des sog. unverritzten Salzes ρ_s wird heliumpyknometrisch bestimmt.³ Die Feststoffdichte des unverritzten Salzes ist dabei die Festkörperdichte ohne makroskopische Hohlraumvolumina. Natürlich besitzen Festkörper ohne makroskopischen Hohlräume eine Dichte, die nicht der Dichte eines Festkörpers mit vollständig besetzten Gitterplätzen entspricht. Der Grund dafür sind vorhandene „intrinsische Hohlräume“ in Gestalt von Punktdefekten. Bei der Heliumpyknometrie wird die Masse gravimetrisch, das Volumen der Probe über eine Verdrängung eines bekannten Heliumvolumens durch den Probenkörper bestimmt. [64]

5.2.2 Tränkungsmethode

Eine Methode zur Bestimmung der zugänglichen Porosität ϵ_p ist das Tränkungsverfahren. Dabei wird der getrocknete Salzkern in einem vakuumfesten Glasbehälter mit Tropftrichter evakuiert und anschließend mit einem gegenüber Salz chemisch inerten, die Poren gut benetzenden Fluid (n-Oktan), gesättigt, indem bei $p = 20 \text{ mbar}$ (Dampfdruck n-Oktan) das Sättigungsfluid bis zur vollständigen Bedeckung des Probenkerns hinzugegeben wird und das Fluid danach mit dem atmosphärischen Druck belastet wird. Auf diese Weise werden $> 99 \%$ des zugänglichen Porenvolumens befüllt. Aus der Massendifferenz zwischen trockenem und mit Flüssigkeit gesättigten Probenkern wird über die Dichte des Fluids das befüllte und vorhandene, zugängliche Porenvolumen bestimmt.

²Index s steht für solid

³Durch die Fa. KUTEC, Sonderhausen

Fehlerabschätzung bei der Porositätsbestimmung

- **Höhe und Durchmesser der Probe** (Ablesegenauigkeit $\pm 0,005$ cm)
- **Masse Probe** (Ablesegenauigkeit $\pm 0,01$ g)
- **Dichte Oktan** (Messgenauigkeit $\pm 0,001$ g cm⁻³)
- **Dichte Salze** (Messgenauigkeit $\pm 0,008$ g cm⁻³)
- **Masse Oktan** (Wert der Unsicherheit: $\pm 0,01$ %)

$$m_{Oktan} = m_{\text{getränkte Probe}} - m_{Probe} \quad \text{mit} \quad \delta m_{Oktan} = \delta m_{\text{getränkte Probe}} + \delta m_{Probe}$$

- **Volumen Oktan** (Wert der Unsicherheit: $\pm 0,5$ %)

$$V_{Oktan} = \frac{m_{Oktan}}{\rho_{Oktan}} \quad \text{mit} \quad \frac{\delta V_{Oktan}}{V_{Oktan}} = \frac{\delta m_{Oktan}}{m_{Oktan}} + \frac{\delta \rho_{Oktan}}{\rho_{Oktan}}$$

- **Volumen Probe** (Wert der Unsicherheit: $\pm 0,2$ %)

$$V_{Probe} = \pi \frac{d_{Probe}^2}{4} \cdot h_{Probe} \quad \text{mit} \quad \frac{\delta V_{Probe}}{V_{Probe}} = \frac{\delta h_{Probe}}{h_{Probe}} + 2 \frac{\delta d_{Probe}}{d_{Probe}}$$

- **Gesamtdichte Probe** (Wert der Unsicherheit: $\pm 0,2$ %)

$$\rho_{Probe} = \frac{m_{Probe}}{V_{Probe}} \quad \text{mit} \quad \frac{\delta \rho_{Probe}}{\rho_{Probe}} = \frac{\delta m_{Probe}}{m_{Probe}} + \frac{\delta V_{Probe}}{V_{Probe}}$$

- **Skelettdichte Probe** (Wert der Unsicherheit: $\pm 0,2$ %)

$$\rho_{Skelett} = \frac{m_{Probe}}{V_{Probe} - V_{Oktan}} \quad \text{mit} \quad \frac{\delta \rho_{Skelett}}{\rho_{Skelett}} = \frac{\delta m_{Probe}}{m_{Probe}} + \frac{\delta V_{Probe} + \delta V_{Oktan}}{V_{Probe} - V_{Oktan}}$$

- **Zugängliche Porosität** (Wert der Unsicherheit: $\pm 0,7$ %)

$$\epsilon_p = \frac{V_{Oktan}}{V_{Probe}} \quad \text{mit} \quad \frac{\delta \epsilon_p}{\epsilon_p} = \frac{\delta V_{Oktan}}{V_{Oktan}} + \frac{\delta V_{Probe}}{V_{Probe}}$$

- **Geschlossene Porosität** (Wert der Unsicherheit: $\pm 0,5$ %)

$$\epsilon_{geschl} = 1 - \frac{\delta \rho_{Skelett}}{\rho_{Salz}} \quad \text{mit} \quad \frac{\delta \epsilon_{geschl}}{\epsilon_{geschl}} = \frac{\delta \rho_{Skelett}}{\rho_{Skelett}} + \frac{\delta \rho_{Salz}}{\rho_{Salz}}$$

- **Gesamtporosität** (Wert der Unsicherheit: $\pm 0,4$ %)

$$\epsilon_{ges} = 1 - \frac{\delta \rho_{Probe}}{\rho_{Salz}} \quad \text{mit} \quad \frac{\delta \epsilon_{ges}}{\epsilon_{ges}} = \frac{\delta \rho_{Probe}}{\rho_{Probe}} + \frac{\delta \rho_{Salz}}{\rho_{Salz}}$$

5.2.3 Instationäre Verfahren

Als weiteres Verfahren zur Bestimmung der zugänglichen Porosität ϵ_p können instationäre Permeabilitätsmessungen herangezogen werden. Bei den instationären Messungen stellt das zugängliche Hohlraumvolumen der Salzprobe ein Residualvolumen (Speichervolumen) dar. Bei der instationären Permeabilitätsmessung mit einem offenen System wird am Probeneintritt der Druck p_e zum Zeitpunkt t_0 sprunghaft erhöht. Am Probenaustritt misst man beim offenen System den zeitlichen Verlauf des axial durch die Probe permeierenden Volumenstroms. Bei der instationären Permeationsmessung mit einem halboffenen System befindet sich am Probenaustritt ein geschlossener Behälter. Nach einem Sprung des Eingangsdruckes p_e zum Zeitpunkt t_0 misst man den zeitlichen Druckanstieg im Behälter des Probenaustritts. Aus dem zeitlichen Anstieg des austretenden Volumenstroms (offenes System) bzw. des Druckes im austrittsseitigen Behälter (halboffenes System) kann die zugängliche Porosität bestimmt werden.[4]

Mit den oben beschriebenen Verfahren können die Gesamt-, Transport- und zugängliche Porosität vor und nach den Permeabilitätsuntersuchungen bestimmt werden. Zur Korrelation der zeitlichen Änderung von Permeabilität und Porosität sind diese Verfahren nicht geeignet. Eine kontinuierliche Messung von Porositätsparametern während der Versuche ist nur für die Gesamtporosität möglich.

5.3 Quecksilber-Porosimetrie

Die Charakterisierung des Porenraums mit analytischen, quantitativen Methoden wie der Quecksilber-Porosimetrie reicht alleine für eine Strukturbeschreibung nicht aus. Vielmehr wird eine Kombination von quecksilberporosimetrischen Messungen und mikroskopischen Analysen einer realistischen Charakterisierung poröser Medien weitaus besser gerecht [58, 59].

5.3.1 Methode

Die Quecksilber-Porosimetrie ist eine von Ritter und Drake [60] entwickelte Methode der Bestimmung und Quantifizierung der Porenradienverteilung eines porösen Mediums. Dabei wird Quecksilber, das die meisten Medien aufgrund seiner hohen Oberflächenspannung schlecht benetzt, unter Druck in die Poren des porösen Körpers gedrückt. Das Volumen des intrudierten Quecksilbers wird in Abhängigkeit des Druckes aufgenommen. Der Druck wird nach Erreichen einer definierten Maximalgrenze wieder in diskreten Schritten abgesenkt und das Volumen des extrudierenden Quecksilbers bestimmt. Auf diese Weise werden sog. Intrusions- und Extrusionskurven als Summenkurve, bzw. ihre ersten Ableitungen als Verteilungsfunktion einer Porenraumgröße erhalten.

Die grundlegende Gleichung, auf der die Interpretation der Quecksilberporosimetrie basiert, ist die sogenannte „Washburn-Gleichung“ [61]. In ihr wird das Kräftegleichgewicht

eines Gas-Flüssigkeits-Festkörper-Systems in Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Quecksilbers an der Flüssigkeits-Gasphasen-Grenzfläche (σ_{Hg}) und der Geometrie der Kontaktlinie an der Flüssigkeits-Gas-Festkörper-Grenze in Gestalt des Kontaktwinkel (Θ) formuliert:

$$\Delta p = \frac{2\sigma_{Hg} \cos(\Theta)}{r} \quad (5.8)$$

Die Gleichung beschreibt, dass der Druck Δp , der benötigt wird, um ein Fluid durch einen kreisförmigen Querschnitt (Radius r) zu drücken, sich reziprok zum Radius des Querschnittes und direkt proportional zur Oberflächenspannung der Flüssigkeit und zum Kontaktwinkel mit dem Festkörper verhält, d. h., dass das unter einem äusseren Druck stehende Quecksilber z.B. keine Kapillaren befüllen kann, deren Radius kleiner als r ist, es wird jedoch in Kapillaren eindringen, deren Radius größer als bzw. gleich r ist.

Primär misst also die Quecksilber-Porosimetrie das Volumen des eingedrungenen Quecksilbers in Abhängigkeit des Druckes, der über die Washburn-Gleichung mit einem Radius einer geometrischen Verengung verknüpft wird. Aussagen über die Porenstruktur- bzw. ihre Verteilung lassen sich mit einfachen oder auch komplexen Porenmodellen treffen, das den porösen Körper repräsentiert. Dullien [62] teilt die gängigen, in der Literatur bekannten Porenmodelle in zwei Klassen auf: in Modelle, deren Porenraum durch sphärische und ellipsoide Partikeln gebildet werden, und Modelle, die auf parallele, nicht-verzweigte Kapillarbündel oder Kapillarnetzwerke mit variabler Geometrie beruhen.

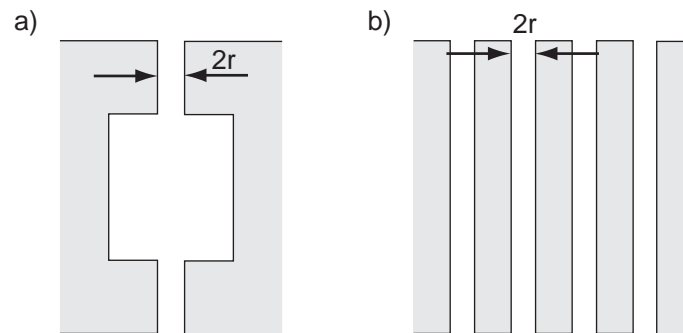


Abb. 5.3: Schematische Darstellung a) einer „Tintenfass-Pore“ und b) des Kapillarbündel-Modells

Aus praktischen Gründen wird der Hg-Porosimetrie das Kapillarbündel-Modell zugrunde gelegt, bei dem parallele Kapillaren unterschiedlicher Durchmesser sukzessive von Quecksilber befüllt werden (Abb. 5.3). Dieses Modell vermag nur wenige Systeme in der Realität zu beschreiben. Ein Beispiel ist der Porenraum von Cellulose- oder Glasfaserpapieren, in dem die Poren relativ parallel gerichtet ohne Verzweigungen die Probe durchziehen. Oft besitzen die Kapillaren jedoch Erweiterungen und Einschnürungen (Konstriktivitäten), so dass bei der Hg-Porosimetrie z.B. eine große Pore erst dann befüllt werden kann, wenn der erforderliche Druck den entsprechenden kleinen, die große Pore begrenzenden Porendurchmesser überwinden kann. Fälschlicherweise wird das intrudierte Volumen dem kleinen

Porendurchmesser zuordnet. Auf diese Weise tendiert die Hg-Porosimetrie bei den meisten Porensystemen, Porenradienverteilungen, die in Richtung zu kleinen Durchmesser verschoben sind, zu messen. Bei solchen „Tintenfass-Poren“ (*bottle-neck-pores* oder *ink-bottle-pores*) wird im Grunde der Porenhals-Radius (*pore-throat-radius*) bestimmt, der den dahinterliegenden Porenkörper (*pore-body*) begrenzt [63].

Zweckmäßigerweise wird man sich bei der Modellannahme an den Ergebnissen der begleitenden mikroskopischen Untersuchungen orientieren, um die Hg-porosimetrischen Daten realitätsnah interpretieren zu können. Zusätzliche Informationen über die Porenraumbeschaffenheit können über die Messwerte der Extrusion erhalten werden, die helfen, ein Modell für den Porenraum abzuleiten [64]. Bei der Extrusion deckt sich die Kurve des aus der Probe austretenden Quecksilbervolumens nicht mit der während des Eindringvorganges aufgenommenen Intrusionskurve, da ein Teil in den Poren verbleibt [73]. Diese Beobachtung kann mit dem Porenmodell eines Kapillarbündels nicht erklärt werden. Verschiedene Autoren haben deswegen dreidimensionale Porennetzwerk-Modelle herangezogen, um dieses Phänomen zu erklären und geometrische Faktoren wie den Verzweigungsgrad zu bestimmen [65, 66].

5.3.2 Messgrößen und Auswertegrößen

Primär wird bei einer Hg-porosimetrischen Messung das Volumen eingedrungenen Quecksilbers in Abhängigkeit des aufgetragenen Druckes, bzw. eines äquivalenten Porenradius bestimmt. Diese Darstellung erfolgt in der sog. *kumulativen Intrusionskurve* als Summenkurve des eingedrungenen Quecksilbers. Um eine Verteilung der Poren darzustellen wird entweder das sog. *differenzielle Intrusionsvolumen* oder das sog. *logarithmisch-differenzielle Intrusionsvolumen* herangezogen. Bei letzterer wird eine Quasi-Normierung erreicht, wodurch die Flächen dieses Graphen über das gesamte Porenspektrum bezüglich der Porenvolumen vergleichbar bleiben, d.h., gleiche Flächen bei großen Porenradien und bei kleinen Porenradien bedeuten gleiche Porenvolumina. Bei der Extrusion wird nur eine sog. *Extrusions-Summenkurve* aufgenommen.

Daneben wird die spezifische Oberfläche und der hydraulische Durchmesser d_h berechnet, wobei hier bereits ein Porenmodell - ein Kapillarbündelmodell aus Kapillaren mit nicht kreisförmigen Querschnitten nach Carman-Kozeny [67, 68]- angenommen wird:

$$d_h = \frac{4 \cdot \text{Durchströmter Querschnitt}}{\text{Benetzter Umfang}} \iff \frac{4 \cdot \text{Porenvolumen}}{\text{Porenoberfläche}} \quad (5.9)$$

Der reziproke Wert dieser Größe bestimmt das Verhältnis von Porenoberfläche zum Porenvolumen und eignet sich in begrenztem Maße zur geometrischen Charakterisierung der Wegsamkeiten des durchströmten Körpers [69].

Ferner wird der *Median des Porendurchmessers* bestimmt, dessen Wert angibt, bei welchem korrespondierenden Porendurchmesser die Hälfte allen intrudierten Quecksilbers (Quecksilbervolumen) in die Poren eingedrungen ist. Bei der Interpretation anhand dieser Messgrößen ist deswegen eine kritische Betrachtung notwendig.

Daneben wird mit der Hg-Porosimetrie über das Volumen und Masse der Probe sowie das eingedrungene Quecksilber die Gesamtdichte der Probe, die Skelettdichte und die für das Quecksilber zugängliche Porosität bestimmt.

In dieser Arbeit werden nur kumulative und logarithmisch-differenzielle Intrusionskurven sowie Extrusions-Summenkurven verwendet.

5.4 Mikroskopische Methoden

5.4.1 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Sollen poröse Proben lichtmikroskopisch untersucht werden, so müssen die interessanten Strukturmerkmale gut mikroskopierbar sein. Das geschieht über eine probenspezifische Präparation; im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Präparationsmethoden von porösem Steinsalzgefüge entwickelt [49].

Als sehr praktikabel hat sich zur Strukturstabilisierung poröser Materialien, wie Steinsalzgefüge, die Einbettung in Epoxidharz erwiesen. Steinsalz bricht unter mechanischer Belastung mit stark strukturierten Bruchkanten und Flächen. Bei einer Fixierung des Gefüges kann es geschliffen und poliert und damit für eine optische Analyse präpariert werden. Bei sorgfältiger Ausführung lassen sich feine Strukturen bis an die Auflösungsgrenze der Lichtmikroskopie erkennen und analysieren. Ein großes Problem der herkömmlichen Epoxidharzeinbettung ist, dass nach Fixierung und sorgfältiger Oberflächenbehandlung nur wenige Strukturen mangels Kontrast zwischen Probenmatrix und Einbettungsmittel sichtbar sind. Bei vielen Proben wird deswegen das Harz angefärbt, um den Kontrast zu verbessern und damit bestimmte Details des Porenraums sichtbar zu machen. Als Anfärbemittel wurden Safranin (ein Phenazin-Derivat) und das unter UV-Licht fluoreszierende Epodye[©] (ein Fluorescein-Derivat der Firma Struers) verwendet.

Zusätzlich wurde eine Fixierungsmethode angewendet, bei der die optische Reflexionsfähigkeit von Metall gegenüber des Steinsalzgefüges ausgenutzt wird. Bei diesem Verfahren wird eine niedrig-schmelzende Metall-Legierung im flüssigen Zustand in das Porensystem gebracht. Unter sichtbarem Licht reflektiert das Metall vergleichsweise stark und ist damit heller als das Steinsalzgefüge: der Kontrast zwischen Proben- und Einbettungsmaterialien ist deutlich angehoben.

Als Metall-Legierungen werden die niedrig-schmelzende Bismut-Basislegierungen verwendet, u.a. existieren (mit der Schmelztemperatur T_m bei 1013 mbar):

- Rosesches Metall: $x_{Bi} = 0,5 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$, $x_{Pb} = 0,25 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$, $x_{Sn} = 0,25 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$, $T_m = 94^\circ\text{C}$
- Woodsches Metall: $x_{Bi} = 0,5 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$, $x_{Pb} = 0,25 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$, $x_{Sn} = 0,125 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$, $x_{Cd} = 0,125 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$, $T_m = 70^\circ\text{C}$
- Lipowitz-Legierung: $x_{Bi} = 0,5 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$, $x_{Pb} = 0,27 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$, $x_{Sn} = 0,13 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$, $x_{Cd} = 0,1 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$, $T_m = 60^\circ\text{C}$

Der Einsatz von Woodschem Metall hat sich bei der Durchführung der Untersuchungen bewährt. Problematisch ist, dass die flüssige Bi-Legierung nicht in die feinen Porensysteme unter atmosphärischem Druck eindringt. Erst unter Aufwendung hoher Drücke (bis zu 100 bar) dringt das flüssige Metall in das Porensystem und kann nach Eindringung durch Kühlen aushärten. Nach der Einbettung des Probenmaterials in Harz oder Metall liegen zylindrische Gussrohlinge vor, die im Idealfall vollständig von Harz oder Metall durchdrungene Poren enthalten. Das Probenmaterial ist vom Einbettungsmittel umhüllt und muss für die lichtmikroskopischen Untersuchungen durch Abdrehen freigelegt werden. Darauf folgt die eigentliche Oberflächenbearbeitung durch Schleifen und Polieren bis zu einem Feinheitsgrad des Poliermittels von $0,05\ \mu\text{m}$.

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen der präparierten Gefüge wurde mit dem Mikroskop Metallux der Fa. Leitz im Dunkel- und Hellfeld durchgeführt.

5.4.2 REM-Untersuchungen

Zur Morphologieuntersuchung von Steinsalz-Kristallen wurden rasterelektronische Aufnahmen (REM) mit dem Mikroskop JSM-6400 der Fa. Jeol durchgeführt. Die Proben wurden präpariert, indem sie mit Präpariernadeln unter dem Binokular-Mikroskop aufgebrochen und die Bruchflächen unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht wurden.

Kapitel 6

Stofftransport

In dieser Arbeit wird die Durchlässigkeit von Salzgestein in Form von Modellsalzkernen gegenüber gesättigten Salzlösungen untersucht. Dabei ist der Modellsalzkern vollständig mit der Salzlösung gesättigt, so dass der Stofftransport als einphasige Strömung beschrieben werden kann; die Durchlässigkeit wird als Permeabilität bezeichnet. Es werden verschiedene Möglichkeiten, die Permeabilität in Abhängigkeit der Gesamtporosität darzustellen, vorgestellt. Dabei wird insbesondere gezeigt, wie sich alle Modelle für das in dieser Arbeit betrachtete spezifische Steinsalzsystem als Potenzfunktion darstellen lassen.

6.1 Grundlagen und Definitionen

Empirische Untersuchungen zur Permeabilität gehen auf dokumentierte Arbeiten von Darcy zurück [86]. Er untersuchte die Durchlässigkeit von Sandfiltern (lose Schüttungen aus Sand) gegenüber Wasser und stellte folgende Relation fest:

$$\dot{V} = k A \frac{h_1 - h_2}{L} \quad (6.1)$$

mit dem Volumenstrom \dot{V} , der Proportionalitätskonstante k und den Höhen h_1 und h_2 von Wassersäulen für die Druckmessung über das vertikale Sandfilterbett der Länge L [85].

In Anlehnung an den Ausdruck von Darcy kann die mittlere Fluidgeschwindigkeit \vec{v} (entspricht der Leerrohrgeschwindigkeit) durch einen porösen Körper beschrieben werden mit:

$$\vec{v} = -\frac{k}{\eta} (\nabla p - \rho \vec{g}) \quad (6.2)$$

mit k als Permeabilität in $[\text{m}^2]$, η der Viskosität, ∇p dem Druckgradienten und $\rho \vec{g}$ als Ausdruck für die Schwerkraft. Zur Anwendbarkeit dieses Ausdruckes müssen folgende Bedingungen erfüllt sein [4]:

1. Die Strömung muss laminar sein
2. An der Porenwand muss die Geschwindigkeit gleich Null sein (Haftbedingung).
3. Ist das Strömungsfluid ein Gas, so muss gewährleistet sein, dass die freie Weglänge der Gasmoleküle wesentlich kleiner als der Porendurchmesser ist. Ansonsten ist der Stofftransport mit der Knudsendiffusion zu beschreiben.

Für den Massenstrom \dot{m} erhält man aus Gl. 6.2 bei Permeabilität in axialer Richtung (es wird nur die axiale Komponente der Massenströmdichte betrachtet) des Modellsalzkeres, der vertikal durchströmt wird, und Vernachlässigung der Schwerkraft (siehe Abb. 6.1):

$$\dot{m} = \dot{m} \vec{e}_{axial} = \rho v_{axial} = -\frac{k}{\eta} \rho \frac{\partial p}{\partial x} \quad . \quad (6.3)$$

Die Schwerkraft kann vernachlässigt werden, weil die axiale Durchströmung des vertikalen Modellsalzkeres auf einer Strecke von 100 mm stattfindet und dadurch ein ein Schweredruck von nur $1 \cdot 10^3$ Pa entsteht. Dieser Druck ist jedoch sehr gering gegenüber einem versuchstypischen Differenzdruck von $5 \cdot 10^5$ Pa, so dass er vernachlässigt werden kann. Wenn die Dichte des strömenden Fluids nicht von dem Druck p abhängig ist (wie bei Flüssigkeiten), kann Gl. 6.3 nach Variablentrennung integriert werden und man erhält für den Massenstrom:

$$\dot{m} = \frac{k}{\eta} \rho \frac{p_e - p_a}{L} \quad (6.4)$$

mit p_e bzw. p_a der Druck am Probeneingang bzw.- ausgang und L der Länge der Probe. Der Volumenstrom durch die Probe errechnet sich zu:

$$\dot{V} = \frac{A_{quer}}{\rho} \dot{m} = A_{quer} \frac{k}{\eta} \frac{p_e - p_a}{L} \quad . \quad (6.5)$$

Durch Auflösen nach der Permeabilität erhält man:

$$k = \frac{\dot{V}}{A_{quer}} \eta \frac{L}{p_e - p_a} \quad . \quad (6.6)$$

Die Permeabilität kann also aus einer Messung des Volumenstromes bei bekanntem Differenzdruck und probenspezifischen Größen bestimmt werden. Die Einheit der Permeabilität wurde früher in der Einheit [Darcy] gemessen. Ein poröser Körper besitzt die Permeabilität von 1 Darcy, wenn bei einem Differenzdruck von 1 atm ein Volumenfluss von $1 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ stattfindet, wobei das Fluid eine Viskosität η von 1 cP besitzt und die durchströmte Strecke 1 cm lang ist. Mittlerweile hat sich die SI-Einheit [m^{-2}] durchgesetzt.

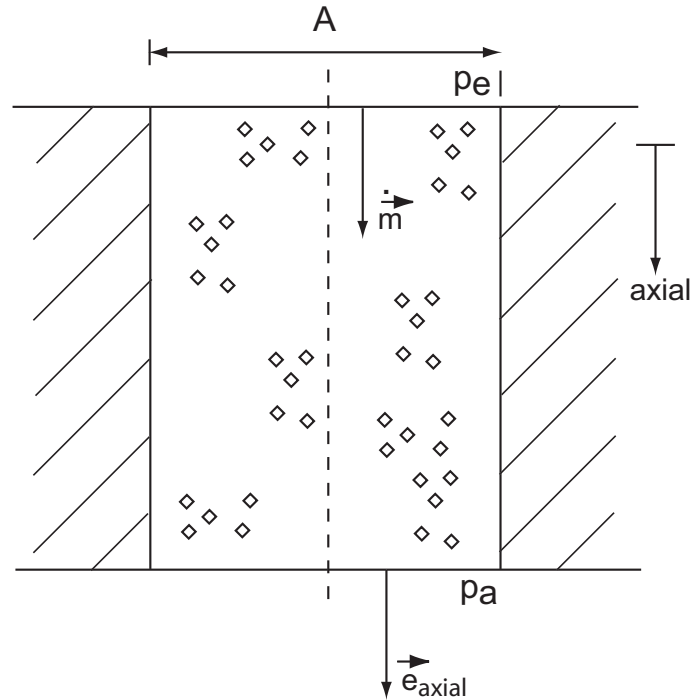


Abb. 6.1: Skizze zum axial durchströmten Modellsalzkerne in vertikaler Lage

In der Literatur werden verschiedene Permeabilitätsarten unterschieden [87]:

- Absolute Permeabilität: Der Proportionalitätsfaktor, der die Durchlässigkeitseigenschaft des porösen Mediums mit dem Druckgradienten des inkompressiblen Fluids bei laminarer Strömung korreliert.
- Effektive Permeabilität: als die scheinbare Permeabilität eines Fluids in Abhängigkeit der Flüssigkeitssättigung des porösen Körpers. Bei teilgesättigten Körpern sollte deshalb diese Permeabilitätsbezeichnung bevorzugt werden. Ferner wird diese Permeabilitätsbezeichnung bei einer zeitlich veränderlichen, durchströmten Matrix verwendet, da formal keine absolute Permeabilität vorliegt [47]. Wenn sich in den Zeiträumen, in denen die Permeabilität bestimmt wird, die Matrix vernachlässigbar verformt, also quasi-statisches Verhalten vorliegt, kann mit sehr guter Näherung angenommen werden, dass die effektive Permeabilität der absoluten entspricht. Diese Konvention wird in dieser Arbeit benutzt.
- Relative Permeabilität: als das Verhältnis der effektiven Permeabilität zur absoluten Permeabilität eines porösen Körpers.
- Spezifische Permeabilität: Bezieht sich auf ein spezifisches Fluid bei einer Strömung mehrerer Fluide durch ein poröses Medium.

Da in dieser Arbeit bei Permeabilitätsmessungen nur ein spezifisches Fluid eingesetzt und die vollständige Sättigung der Modellsalzkerne sichergestellt wird, handelt es sich bei den hier ermittelten Permeabilitäten k immer um absolute Permeabilitäten.

6.2 Permeabilitätsmodelle

Der phänomenologische Ausdruck für die Permeabilität k in Kap. 6.1 nach Darcy beschreibt die geometrischen Variablen des porösen Körpers nicht detailliert. Deswegen werden Modellansätze der Strömung durch den geometrischen Raum vorgestellt, die die Permeabilität in Abhängigkeit von intrinsischen Variablen wie der Raumbeschaffenheit beschreiben. Dabei hat sich die Darstellung der Permeabilität in Abhängigkeit der Porosität als leicht messbare Größe in Form von Permeabilitäts-Porositäts-Beziehungen in der Literatur etabliert.

6.2.1 Ansatz nach Hagen-Poiseuille

Der Massenstrom einer laminaren Strömung durch eine Kapillare infolge eines Druckgradienten wird mit dem Gesetz nach Hagen-Poiseuille beschrieben:

$$\dot{m}_{Pore} = A_{Pore} \rho v = -A_{Pore} \rho \frac{r_{Pore}^2}{8\eta} \frac{\partial p}{\partial x} . \quad (6.7)$$

Da Poren in einem realen Festkörper geneigt sein können, wird Gl. 6.7 durch einen Wegverlängerungsfaktor μ_L verfeinert. Dieser Faktor beschreibt das Verhältnis der tatsächlichen Länge einer Pore L_{Pore} zur Länge der Probe L mit $\mu_L = \frac{L_{Pore}}{L}$. Es ergibt sich für den Massenstrom durch eine Pore:

$$\dot{m}_{Pore} = A_{Pore} \rho v = -A_{Pore} \rho \frac{r_{Pore}^2}{8\eta \mu_L} \frac{\partial p}{\partial x} . \quad (6.8)$$

Die Gesamtheit aller Poren trägt zum gesamten Leerraumvolumen bzw. Porosität im durchströmten Medium bei, so dass für den Massenstrom der gesamten Probe geschrieben werden kann:

$$\dot{m} = n \dot{m}_{Pore} = -n A_{Pore} \rho \frac{r_{Pore}^2}{8\eta \mu_L} \frac{\partial p}{\partial x} . \quad (6.9)$$

Unter der Voraussetzung, dass alle Poren durchströmt werden, die Gesamtporosität des durchströmten Mediums also vollständig zum Stofftransport beiträgt, kann Gl. 6.9 durch Erweiterung geschrieben werden zu [4]:

$$\dot{m} = -\frac{n A_{Pore} L_{Pore}}{A_{Probe} L} A_{Probe} \frac{L}{L_{Pore}} \rho \frac{r_{Pore}^2}{8\eta \mu_L} \frac{\partial p}{\partial x} \quad (6.10)$$

$$= -\frac{\epsilon_{p,0} r_{Pore}^2}{8\eta \mu_L^2} A_{Probe} \rho \frac{\partial p}{\partial x} . \quad (6.11)$$

Desweiteren kann als zusätzlicher Widerstandfaktor der Formfaktor μ_F (Gestaltänderungsfaktor) eingeführt werden, der die Veränderung der Querschnittsfläche einer Pore berücksichtigt [4]. Aus Gl. 6.10 wird dann insgesamt

$$\dot{m} = -\frac{\epsilon_{p,0} \overline{r^2}_{Pore}}{8\eta \mu_L^2 \mu_F} A_{Probe} \rho \frac{\partial p}{\partial x} \quad (6.12)$$

mit $\overline{r^2}$ einem mittleren Radiusquadrat $\frac{1}{n} \sum_n r_n^2$ der Poren.

Durch Koeffizientenvergleich von Gl. 6.12 mit Gl. 6.3 erhält man für die Permeabilität die Beziehung:

$$k = \frac{\epsilon_{p,0} \overline{r^2}_{Pore}}{8\mu_L^2 \mu_F} \quad (6.13)$$

Diese Relation beschreibt die Permeabilität als Variable, die nur von den geometrischen Eigenschaften des porösen Mediums abhängig ist. Häufig werden das Quadrat des Wegverlängerungsfaktor und der Formfaktor als ein gesamter Transportwiderstand μ_p formuliert, da in der Realität eine Unterscheidung häufig nicht möglich ist

$$k = \frac{\overline{r^2}_{Pore}}{8\mu_p} \epsilon_{p,0} \quad (6.14)$$

Falls in einem porösen Körper nicht alle Poren zum Stofftransport beitragen, muss in Gl. 6.14 statt der Gesamtporosität z.B. die Transportporosität eingesetzt werden. Die Bestimmung der einzelnen Porositätsarten für eine Beschreibung ist nicht einfach. So muss für die Bestimmung der Transportporosität z.B. die zugängliche Porosität aus Versuchen bestimmt werden und der Anteil der Sackporosität abgezogen werden (siehe Kap.5).

Eine Auftragung von $\epsilon_{p,0}$ gegen k (Gl. 6.14) ergibt bei durchströmten Schüttungen einen linearen Zusammenhang (Abb. 6.2). Eine Schüttung, die einen niedrigen Strömungswiderstand besitzt (also mit niedrigen μ_p) ist in dieser Auftragung durch eine Gerade repräsentiert, die bei gegebenem Abzissenwert über einer Gerade liegt mit einem hohen Strömungswiderstand (hohes μ_p); alle Geraden treffen sich im Nullpunkt.

Daneben existieren Fälle, bei denen sich Schüttungen bei Durchströmung geometrisch kontinuierlich so verändern, dass ein höherer Strömungswiderstand entsteht durch eine veränderte Tortuosität und Gestaltänderungsfaktor vereinigt in μ_p . Dadurch entsteht abhängig von $\epsilon_{p,0}$ eine niedrigere Steigung von μ_p^{-1} . Bei Darstellung von gleichartigen Schüttungen als Geradenschar (Abb. 6.2) wandern Punkte, die den $k - \epsilon$ -Zustand des Systems beschreiben, auf der Geradenschar von einer Gerade mit einer hohen Steigung auf Geraden mit niedrigeren Steigungen und niedrigeren Werten für die Permeabilität.

Ein Problem bei einer dynamischen Permeabilitäts-Porositätsmessung ist die Veränderung der Porenstruktur dergestalt, dass sich bei einer Verringerung der gesamten Porosität $\epsilon_{p,0}$ durch Kompaktion der Anteil an der Transportporosität ϵ_{tr} verändert. Das bedeutet, dass nicht mehr wie zu Anfang die gesamte Porosität zur Fluidleitfähigkeit beiträgt, sondern

nur ein Bruchteil der gesamten Porosität. In der Auftragung nach Hagen-Poiseuille kann diese Veränderung durch Berücksichtigung eines Faktors γ berücksichtigt werden, der den Anteil der Transportporosität $\epsilon_{p,tr}$ an der Gesamtporosität $\epsilon_{p,0}$ beschreibt:

$$\epsilon_{p,tr} = \gamma \cdot \epsilon_{p,0} \quad 0 \leq \gamma \leq 1 \quad (6.15)$$

In der Bestimmung der Porosität während der Permeabilitätsmessungen wird die Volumenabnahme der Probe gemessen und daraus eine scheinbare Gesamtporosität bestimmt, obwohl durch Verschließen von Poren als Strömungspfad die Transportporosität wesentlich geringer als die Gesamtporosität sein kann. Bei einer Auftragung von $\epsilon_{p,0}$ gegen k mit $\epsilon_{p,0}$ im Sinne der scheinbaren Gesamtporosität (Abb. 6.3) wird bei einer Schüttung mit einer kontinuierlichen Verringerung von γ die Permeabilität k gegenüber der Porosität stärker sinken, als durch die Theorie nach Hagen-Poiseuille vorhergesagt.

In der Realität wird man bei zeitlich veränderlichem Verhalten des Porenraumes eine Überlagerung beider Effekte (Abwärtsbewegung auf einer Geradenschar und Verringerung der Transportporosität) beobachten können. In Abb. 6.3 wird deutlich, dass der anfangs lineare Zusammenhang im Hagen-Poiseuille-Ansatz durch die beschriebenen Effekte nicht-linear wird und beispielsweise durch einen Potenzansatz der Form $k = a_1 \epsilon_{p,0}^b$ beschrieben werden kann. Analoge Überlegungen gelten für den folgenden Ansatz nach Carman-Kozeny.

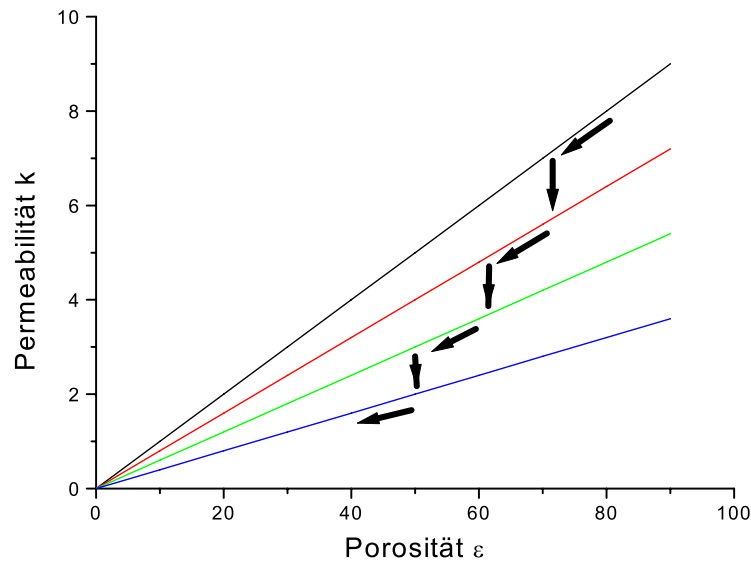


Abb. 6.2: Auftragung der Permeabilität gegen die Porosität verschiedener Schüttungen. Das Permeabilitäts-Porositäts-Verhalten eines Mediums kann sich durch Veränderung der Porenstruktur auf der Geradenschar abwärts bewegen.

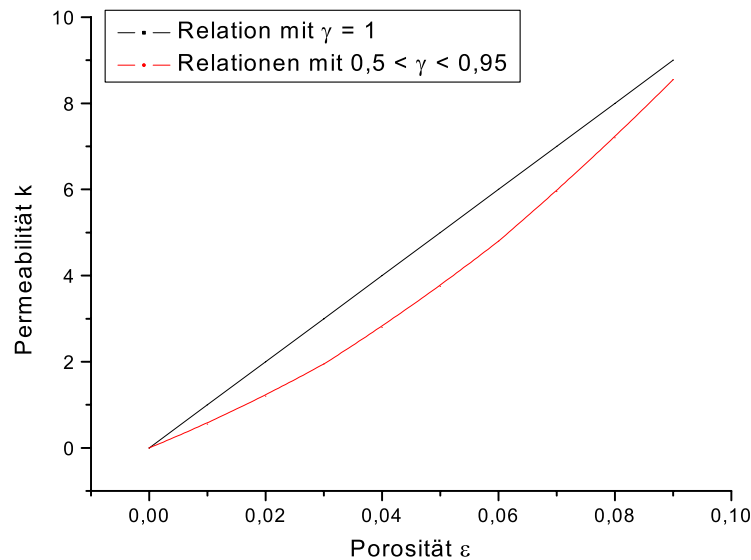


Abb. 6.3: Die Permeabilitäten erniedrigen sich infolge der Verringerung des Anteil der Transportporosität an der Gesamtporosität. γ wurde kontinuierlich variiert. Der Verlauf kann durch eine Potenzfunktion beschrieben werden (s.u.).

6.2.2 Ansatz nach Carman-Kozeny

Häufig begegnet man in der Literatur dem Ansatz der laminaren Durchströmung eines porösen Mediums nach Carman-Kozeny. Dabei wird für die charakteristische Größe der Poren der sog. hydraulische Radius r_h oder Durchmesser d_h angewendet. Der hydraulische Durchmesser ist definiert als das Verhältnis von tatsächlich durchströmten Querschnitt A zu benetztem Umfang U eines geraden Strömungskanal mit einem porösen Medium (siehe Kap.5.3.2). Für den hydraulischen Durchmesser ergibt sich für einen durchströmten quadratischen Äquivalentkanal mit der Seitenlänge $2r$ nach diesem Ansatz:

$$\frac{A_{quad}}{U_{quad}} = \frac{4r_h^2}{8r_h} = \frac{d_h}{4} \quad . \quad (6.16)$$

Für einen kreisförmigen Querschnitt kommt man zu einem analogen Ergebnis. Der hydraulische Durchmesser ergibt sich also ganz allgemein aus dem Verhältnis von durchströmten Querschnitt zu benetztem Umfang.

Für das Verhältnis von Querschnitt A zu benetztem Umfang U gilt für die Poren des porösen Mediums:

$$\frac{A_{Poren}}{U_{Poren}} = \frac{V_{Poren}}{L_{Probe}} \cdot \frac{L_{Probe}}{S_{Poren}} \quad (6.17)$$

$$= \frac{V_{Poren}}{V_k} \cdot \frac{V_k}{S_{Poren}} \quad (6.18)$$

$$= \epsilon_{p,0} \cdot \frac{V_k}{S_{Poren}} \quad (6.19)$$

mit L_{Probe} der Probenlänge, V_k dem Probenvolumen und S_{Poren} der Äquivalentporenoberfläche. Die Länge der Probe wird mit der gesamten Querschnittsfläche der Probe multipliziert, um zum gesamten Probenvolumen V_k in Gl. 6.17 zu gelangen. Es wird die spezifische Oberfläche S_0 als Verhältnis der Porenoberfläche S_{Poren} zum Volumen der reinen Festkörperphase V_{FK} im porösen Medium eingeführt:

$$S_0 = \frac{S_{Poren}}{V_{FK}} = \frac{S_{Poren}}{V_k(1 - \epsilon_{p,0})} \quad . \quad (6.20)$$

Für die Porosität darf nur dann die Gesamtporosität $\epsilon_{p,0}$ eingesetzt werden, wenn das gesamte Hohlraumvolumen benetzt wird und zum Stofftransport beiträgt. Existieren geschlossene Hohlraumvolumina in der Probe, die entweder überhaupt nicht durch das Porensystem zugänglich sind oder zugänglich, aber einseitig geschlossen sind, so muss die Transportporosität $\epsilon_{p,tr}$ eingesetzt werden (vgl. Kap. 5.1). Diese Unterscheidung ist deswegen wichtig, da mit diesem Ansatz nach Carman-Kozeny ein Ausdruck für die gemessene Permeabilität k hergeleitet werden kann, die ja als Widerstandsfaktor aufgefasst werden muss und somit nur solche geometrischen Größen berücksichtigt werden dürfen, die an der Durchströmung teilnehmen und einen Beitrag zum Druckabfall leisten.

Mit Gl. 6.16, 6.17 und 6.20 gilt bei vollständiger Benetzung der Hohlraumvolumina für den hydraulischen Durchmesser:

$$\frac{d_h}{4} = \frac{\epsilon_{p,0}}{S_0(1 - \epsilon_{p,0})} \quad . \quad (6.21)$$

Diese Gleichung wird in Gl. 6.14 eingesetzt, wobei statt der dort verwendeten geometrischen Porengröße der hydraulische Durchmesser eingesetzt wird; es ergibt sich folgender Ausdruck für die Permeabilität:

$$k = \frac{1}{2\mu_p S_0^2} \frac{\epsilon_{p,0}^3}{(1 - \epsilon_{p,0})^2} = \frac{1}{k'} \frac{\epsilon_{p,0}^3}{(1 - \epsilon_{p,0})^2} \quad . \quad (6.22)$$

In der Literatur [88] findet sich für den Faktor k' bei durchströmten Schüttungen aus runden Partikeln häufig der Wert 5. Dieser Wert ist aber trivialerweise von der Art der Porenform abhängig. Gl. 6.22 wird als Messverfahren angewendet, um die spezifische Oberfläche einer Schüttung zu bestimmen [89], allerdings muss aus Kalibrierungsversuchen der Widerstandsfaktor μ_p bekannt sein.

Es ist zu bemerken, dass die vorgestellten Gleichungen für die Permeabilität k , die den Porositätsterm $\epsilon_{p,0}$ besitzen, nur dann gültig sind, wenn die gesamte vorliegende Porosität am Stofftransport beteiligt ist und einen Beitrag zum Druckabfall leistet.

Eine Auftragung von $\frac{\epsilon_{p,0}^3}{(1 - \epsilon_{p,0})^2}$ gegen k (Gl. 6.22) ergibt bei durchströmten Schüttungen, die die oben genannten Bedingungen erfüllen, einen linearen Zusammenhang (Abb. 6.4). Eine Schüttung mit einem niedrigen Strömungswiderstand (also mit niedrigen $\mu_p S_0^2$) ist in dieser Auftragung durch eine Gerade repräsentiert, die bei gegebenem Abzissenwert über einer Gerade liegt mit einem hohen Strömungswiderstand (hohes $\mu_p S_0^2$); die Geraden treffen sich im Nullpunkt.

Die Berücksichtigung der Transportporosität an der gesamten Porosität durch $\epsilon_{p,tr} = \gamma \cdot \epsilon_{p,0}$ wird analog zum Modell nach Hagen-Poiseuille durchgeführt. Bei einer Auftragung von $\frac{\epsilon_{p,0}^3}{(1 - \epsilon_{p,0})^2}$ gegen k mit $\epsilon_{p,0}$ im Sinne der scheinbaren Gesamtporosität (Abb. 6.5) wird bei einer Schüttung mit einer kontinuierlichen Verringerung von γ die Permeabilität k gegenüber der Porosität stärker sinken, als durch die Theorie nach Carman-Kozeny vorhergesagt. Dabei wurde berücksichtigt, dass sich die spezifische Oberfläche S_0 mit Verringerung der Transportporosität durch Verschließen von Poren ebenfalls ändert. Es wird angenommen, dass sich mit Halbierung der Transportporosität (durch Verschließen von Poren) auch die spezifische Oberfläche halbiert.

In der Realität wird man bei zeitlich veränderlichem Verhalten des Porenraumes eine Überlagerung beider Effekt (Abwärtsbewegung auf einer Geradenschar und Verringerung der Transportporosität) beobachten können.

Abb. 6.5 macht qualitativ deutlich, dass die gebrochenrationale Funktion des Carman-Kozeny-Ansatz in der graphischen Auftragung durch einen Potenzansatz der Form $k = a_1 \epsilon_{p,0}^b$ beschrieben werden kann.

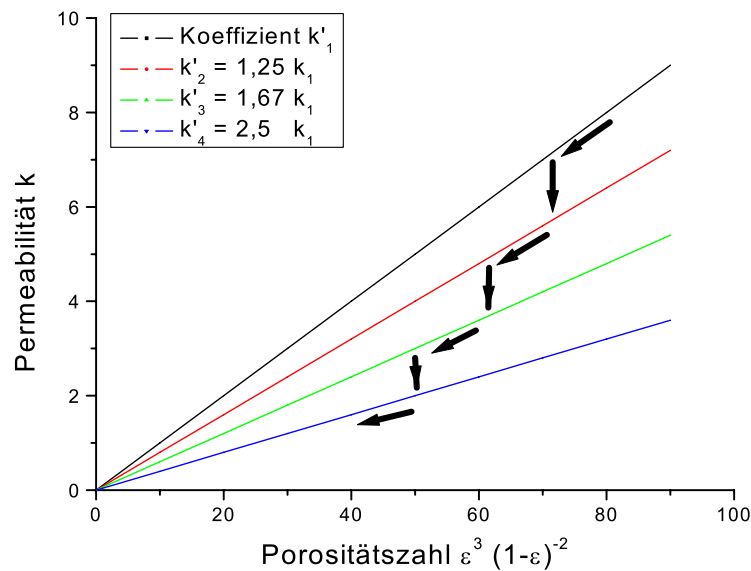


Abb. 6.4: Auftragung der Permeabilität gegen die Porositätszahl verschiedener Schüttungen. Das Permeabilitäts-Porositäts-Verhalten eines Mediums kann sich durch Veränderung der Porenstruktur auf der Geradenschar abwärts bewegen.

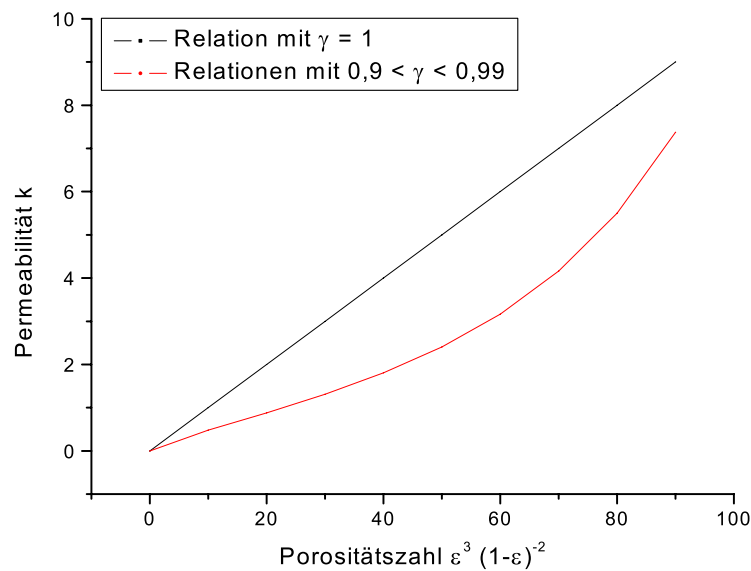


Abb. 6.5: Die Permeabilitäten erniedrigen sich infolge der Verringerung des Anteil der Transportporosität an der Gesamtporosität, γ wurde kontinuierlich variiert. Der Verlauf kann durch eine Potenzfunktion beschrieben werden.

6.3 Modifizierter Potenzansatz

Bei der Beschreibung von Permeabilitäts-Porositäts-Korrelationen hat sich ein Potenzansatz empirisch bestätigt. Es ist nun sinnvoll, Einflussgrößen auf die Permeabilität, die als Funktion der Gesamtporosität dargestellt werden können, in einen solchen Potenzansatz einfließen zu lassen. Für das untersuchte Steinsalzsystem, das von gesättigter Salzlauge durchströmt wird, kann ein spezifischer Potenzansatz aufgestellt werden, der die Tortuosität und die tatsächlich fluidleitende Porosität (Kap. 5) als Korrektur zur Gesamtporosität berücksichtigt.

Es wird zunächst der allgemeine Potenzansatz gewählt:

$$k = a_1 \epsilon_{p,0}^b \quad . \quad (6.23)$$

Der Einfluss der Tortuosität μ_L^2 (Kap. 6.2.1) wird als zusätzlicher Faktor berücksichtigt:

$$k = a_1 \frac{1}{\mu_L^2} \epsilon_{p,0}^b \quad . \quad (6.24)$$

Die Abhängigkeit der Tortuosität von der Gesamtporosität beschreibt eine empirisch gefundene Potenzfunktion:

$$\mu_L^2 = \epsilon_{p,0}^{1-s} \quad . \quad (6.25)$$

Der Koeffizient s kann abhängig vom porösen System verschiedene Werte annehmen. Für Schüttungen wurden experimentelle Werte für s bestimmt [75], die in einem Bereich von $1,43 \leq s \leq 3,1$ liegen. Für Gesteine wurden Werte in einem Bereich von $2 \leq s \leq 3$ gefunden [70], für Steinsalz im speziellen $2,25 \leq s \leq 2,75$ [71]. Bei $s = 1$ tritt keine Abhängigkeit der Tortuosität von der Gesamtporosität auf wie bei der Durchströmung eines parallelen Kapillarbündels. Zur Vereinfachung wird im folgenden $c = -(1 - s) = s - 1$ mit dem Bereich $1,25 \leq c \leq 1,75$ für Steinsalz eingeführt.

Für Gl. 6.24 kann mit Gl. 6.25 geschrieben werden:

$$k = a_1 \frac{1}{\mu_L^2} \epsilon_{p,0}^b \quad (6.26)$$

$$= a_1 \epsilon_{p,0}^c \epsilon_{p,0}^b = a_1 \epsilon_{p,0}^{c+b} \quad . \quad (6.27)$$

Ein weiterer Effekt, der in einer Permeabilitäts-Porositätsbeziehung bei durchströmtem Steinsalz berücksichtigt werden muss, ist das starke Abweichen der Transportporosität von der Gesamtporosität, wodurch nur ein Bruchteil des gesamten Porenraumes direkt durchströmt wird [6]. Dieses Verhalten beruht auf Kristallisationsmechanismen und gleichzeitiger mechanischer Belastung des Gefüges, wodurch sich Poren verschließen.

Dieser „Verschlusseffekt“ kann durch folgenden Produktansatz beschrieben werden:

$$\alpha \beta \epsilon_{p,0} = \gamma \epsilon_{p,0} \quad . \quad (6.28)$$

Das Produkt $\beta \epsilon_{p,0} = \epsilon_p$ beschreibt den Anteil der zugänglichen Porosität an der gesamten Porosität. Diese Größe wird in dieser Arbeit experimentell bestimmt (Tränkungsverfahren). Das Produkt $\gamma \epsilon_p = \alpha \beta \epsilon_{p,0}$ beschreibt den Anteil der wirklich leitfähigen Porosität (Transportporosität) an der zugänglichen Porosität. Insgesamt wird durch den Ansatz $\gamma \epsilon_{p,0}$ der Anteil der leitfähigen an der gesamten Porosität beschrieben. Die Abhängigkeit des Faktors γ von der Gesamtporosität kann in einem Potenzansatz ausgedrückt werden:

$$\gamma = a_2 \epsilon_{p,0}^d \quad . \quad (6.29)$$

Experimentelle Permeabilitäts-Porositätsbeziehung von durchströmten Steinsalz [6] werden bereits durch einen Potenzansatz beschrieben. Deswegen ist ein Potenzansatz auch von γ zunächst konsistent mit den experimentellen Beobachtungen.

Insgesamt wird γ in Gl. 6.26 eingeführt und mit Gl. 6.29 erhält man:

$$k = a_1 \epsilon_{p,0}^c (\gamma \epsilon_{p,0})^b \quad (6.30)$$

$$= a_1 a_2 \epsilon_{p,0}^c (\epsilon_{p,0}^d \epsilon_{p,0})^b \quad (6.31)$$

$$= a_3 \epsilon_{p,0}^c \epsilon_{p,0}^{db} \epsilon_{p,0}^b \quad (6.32)$$

$$= a_3 \epsilon_{p,0}^{c+b(d+1)} = a_3 \epsilon_{p,0}^m \quad . \quad (6.33)$$

Dieser Ansatz kann nur dann gültig sein, wenn in der Beschreibung der Tortuosität in Abhängigkeit der Gesamtporosität in Gl. 6.26 (mit dem Tortuositätsexponenten c) nicht bereits Effekte berücksichtigt sind, die das „abnormale“ Verschließen von Poren betreffen (und durch den Schließungsexponenten d ausgedrückt werden).¹ Ansonsten würde im Ansatz in Gl. 6.33 das Verschließen von Poren doppelt beschrieben werden. Unter „abnormalem“ Verschließen werden solche Effekte begriffen, die nicht mehr durch ein geringes, sukzessives Verschließen von Poren durch Porositätsverringerung in dem bekannten Wertebereich (s.o.) beschreibbar sind, sondern durch zusätzliche Mechanismen wie Rekristallisation. Auf diese Weise sollen diese Effekte voneinander getrennt werden.

In Gl. 6.30 wird der Faktor γ nur auf die Porositätspotenz mit dem Exponenten b angewendet und nicht gleichzeitig auf die Tortuositätspotenz als $(\gamma \epsilon_{p,0})^c$. Die Tortuosität wird in diesem Ansatz nicht als Funktion der abnormalen Schließung betrachtet, also $\epsilon_{p,0}^c \neq f(\gamma)$. Vielmehr erhöht sich durch die Gesamtporositätsabnahme die Tortuosität auf Mikroebene gleichmäßig. Einzelne makroskopische Bereiche des porösen Körpers verschließen sich im Verlauf der Kompaktion mit dem Faktor γ , die Tortuosität auf Mikroebene bleibt davon jedoch unbeeinflusst. Die Tortuosität ist also eine Funktion der Gesamtporosität und nicht der Transportporosität !

Ein Potenzansatz mit dem Exponenten $m = c + b(d + 1)$ für eine Permeabilitäts-Porositätsbeziehung besitzt als Einflussgrößen also

¹So müssen Strömungspfade in einem porös-netzwerkartigen Medium bei Verschließen von Poren vorher leitfähige Bereiche umgehen, wodurch der effektive Strömungsweg und somit die Tortuosität zunimmt. Schließung könnte deswegen auch nur durch die Größe „Tortuosität“ beschrieben werden.

- den Tortuositätsexponenten c , der eine „normale“ Entwicklung der Tortuosität in Abhängigkeit der Gesamtporosität beschreibt (Wertebereich $0,43 \leq c \leq 2,1$),
- den Schließungsexponenten d , der das zusätzliche Verschließen von großen Bereichen einer porösen Probe beschreibt und
- den Porositätsexponenten b , der die beiden ersten Effekte nicht umfasst, sondern Informationen über die Änderung geometrischer Größen des Porenraum wie des mittleren Porendurchmessers oder der Konstriktivität der Poren enthält.

In dieser Arbeit wird der Ansatz in Gl. 6.33 dazu benutzt, ein Abweichen einer bereits experimentell bestimmten Permeabilitäts-Porositätsbeziehung, die durch den Porositäts-exponenten b als „Referenzwert“ bestimmt ist, zu beschreiben. Diese Abweichung kann quantitativ auf die Exponenten aufgeteilt werden und dient zur Identifizierung des Verhalten von einem bereits bekannten System. Der Tortuositätsexponent d wird dort nur noch geringfügig innerhalb einer Sensitivitätsanalyse verändert und als größter die Permeabilität beeinflussender Faktor der Schließungsfaktor identifiziert (siehe Kap. 12).

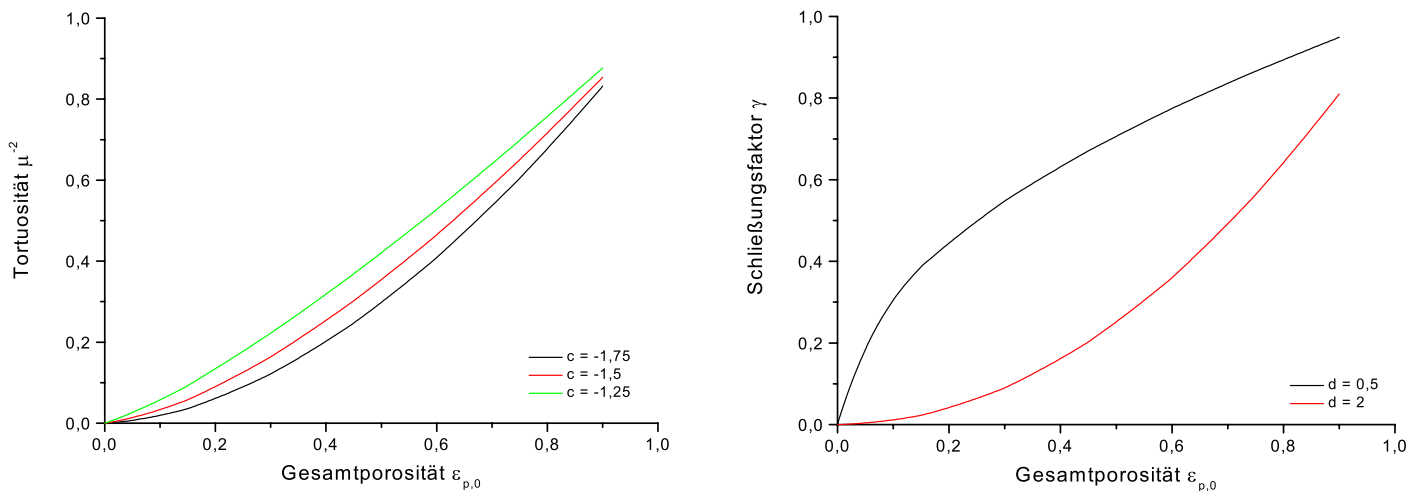


Abb. 6.6: Schematische Verläufe der Tortuositätsfunktion (links) und prinzipiell mögliche Verläufe der Schließungsfunktion γ (rechts).

Teil II

Experimenteller Teil

Kapitel 7

Probenmaterial und Probenherstellung

Die für diese Untersuchung benötigten Probenkerne werden selber hergestellt. Im folgenden wird das Verfahren der Herstellung erläutert, sowie das für die Herstellung verwendete Probenmaterial detailliert beschrieben. Die mikroskopische Charakterisierung der hergestellten Probenkerne geschieht in einem späteren Kapitel.

7.1 Mineralogische Analyse des Probenmaterials

Für die Untersuchungen wurde ausschließlich Steinsalzgrus aus dem ehemaligen Salzbergwerk Asse verwendet, der aus Teufen von 400 m und 900 m stammt. Im weiteren Verlauf des Textes werden diese Salzgruse als „A4-Salz“ und „A9 -Salz“ bezeichnet. Der Salzgrus wurde in Originalschüttung verwendet, wie sie beim Abbau im Bergwerk mittels einer Teilschnittmaschine beim Streckenvortrieb anfällt, lediglich der Fraktionsanteil > 30 mm wurde zertrümmert.

Von jeder Salzart wurden jeweils drei Stichproben als repräsentative Proben auf ihre chemische und mineralogische Zusammensetzung untersucht. Das Ergebnis der mineralogischen Untersuchung ist in Tabelle 7.1 aufgelistet. Die vollständigen chemischen und mineralogischen Analysen befinden sich im Anhang.

Wie aus Tabelle 7.1 ersichtlich, unterscheiden sich beide Salzgrusarten hauptsächlich im Anhydritgehalt. Aus früheren Untersuchungen [2, 3] ist bekannt, dass der Anhydritgehalt sowohl auf das Kompaktionsverhalten, als auch auf die Durchlässigkeit gegenüber Fluiden einen nicht geringen Einfluss besitzt.

7.2 Dichtebestimmung

Es wurden die Roh- und Reindichten der Salze bestimmt, die Rohdichte nach dem Verfahren der Verdrängung (mit dem Gerät Geopyc 1360, Micromeritics), die Reindichte nach

Phase	Summenformel	A4-Salz	A9-Salz
Anhydrit	CaSO_4	0,78	3,87
Ployhalit	$\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,38	0,00
Kieserit	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,20	0,21
Syngenit	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,12	0,00
Glaserit	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$	0,20	0,00
Astrakanit	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,30	0,00
Thenardit	Na_2SO_4	0,30	0,00
Halit	NaCl	97,52	95,58
Unlösliches	-	0,04	0,32
Feuchte	H_2O	0,23	0,02

Tab. 7.1: Mineralogische Analyse der Salzphasen (in Massen-%)

Komponente	Symbol	A4-Salz	A9-Salz
Natrium	Na^+	38,36	37,60
Kalium	K^+	0,10	0,03
Magnesium	Mg^{2+}	0,07	0,04
Calcium	Ca_2	0,28	1,14
Chlorid	Cl_3	58,95	57,18
Sulfat	SO_4^2	1,51	2,63

Tab. 7.2: Chemische Elementanalyse (Angaben in Massen-%)

Komponente		A4-Salz	A9-Salz
Reindichte [g/cm^3]	(praeexperimentell)	$2,165 \pm 0,002$	$2,194 \pm 0,014$
	(postexperimentell)	$2,160 \pm 0,001$	-
Rohdichte [g/cm^3]	(praeexperimentell)	$2,09 \pm 0,01$	$2,12 \pm 0,01$

Tab. 7.3: Dichteanalysen der Salzarten

dem heliumpyknometrischen Verfahren. Die Rohdichte wird aus dem äusserem Volumen des Probenkörpers bestimmt und beinhaltet alle körperinternen Leervolumina. Die Reindichte ist die reale Festkörperdichte der Salzprobe. Daneben existiert noch die sog. Skelettdichte. Die Skelettdichte ist die Dichte eines porösen Körpers, der von einem Fluid nicht durchdrungen aber umhüllt wird, im Grunde die Dichte des Gerüsts des Festkörpers, das von aussen nicht zugänglich ist. Diese GröÙe ist jedoch vom porösen Aufbau des Körpers abhängig. Die Mittelwerte dieser Messungen sind in Tab. 7.3 aufgeführt, Skelettdichten finden sich im Abschnitt zur Quecksilberporosimetrie, Tab. 9.2 und Tab. 9.3.

7.3 Partikelanalyse durch Siebung

Sowohl das mechanische Verhalten (Kompaktion) von Steinsalzkerne als auch das Durchlässigkeitsverhalten (Permeabilität) sind u.a. von den beiden Faktoren Korngrößenverteilung und der Kornmorphologie des eingesetzten Steinsalzgrus abhängig. Diese beiden Faktoren bestimmen die Porenstruktur, die sich bei der Vorkompaktion ausbildet, wenn aus dem Steinsalzgrus ein Probenkörper gepresst wird, maßgeblich.

Über eine Siebanalyse wurde der relative Massenanteil der jeweiligen im Steinsalz vorkommenden Korngrößen ermittelt, um eine Verteilungsfunktion zu erhalten; anhand einer optischen Analyse (Kap. 9) wurde die Morphologie der Salzkörner im Salzgrus bestimmt.

Mit einer Exzenter-Schwingsieb-Maschine erfolgte die Siebung von insgesamt 21 kg Probenmaterial des A4- und A9-Steinsalzes. Verwendet wurden dazu 30 Rundsiebe mit quadratischer Siebmaschenweite von 0,02 mm bis 22,4 mm [49].

In Abbildung 7.1 ist die salzartspezifische Korngrößenverteilung als Durchgangssummenkurve der durchgeführten Siebanalyse dargestellt. Dieses Diagramm gibt den Massenanteil der Salzkörner an, die kleiner sind als eine bestimmte äquivalente Korngröße. In Anhang A.1 und A.2 finden sich die Körnungsnetze der Schüttungen.

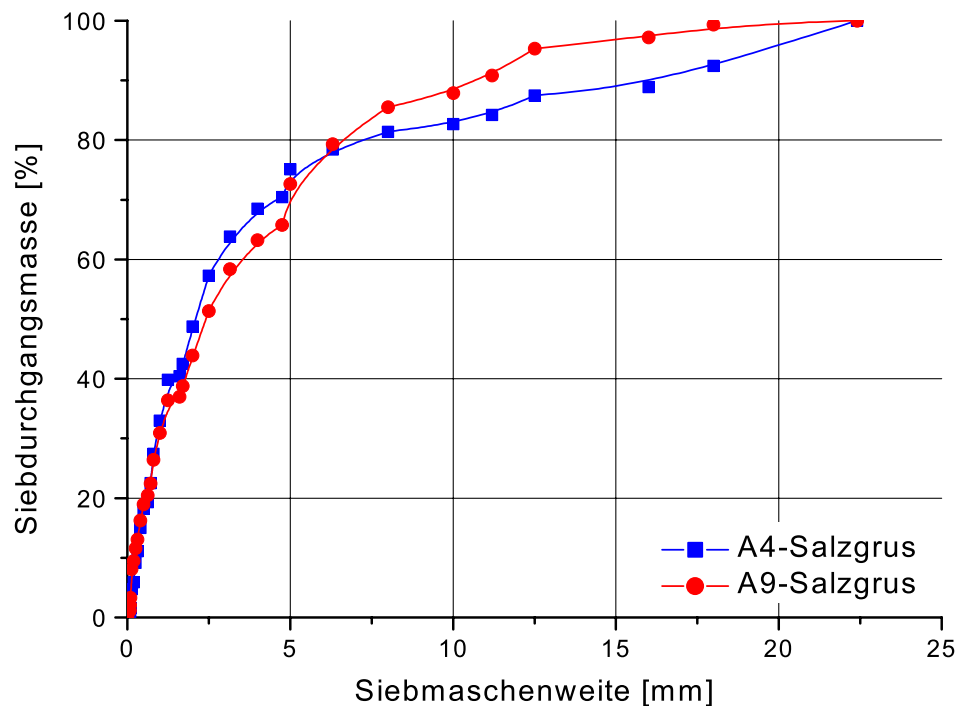


Abb. 7.1: Korngrößenverteilung (Summenkurve) der verwendeten Asse-Salze

Betrachtet man das Ergebnis der durchgeführten Siebanalysen, so lässt sich festhalten, dass sich die Kornspektren im wesentlichen zwischen Körnern der Größenordnung $20\ \mu\text{m}$

bis zu 30 mm bewegen und einander sehr ähneln. In Abb. sind die Kornmassenverteilungen (Differenzierte Summenkurve) der beiden Salzarten gezeigt.

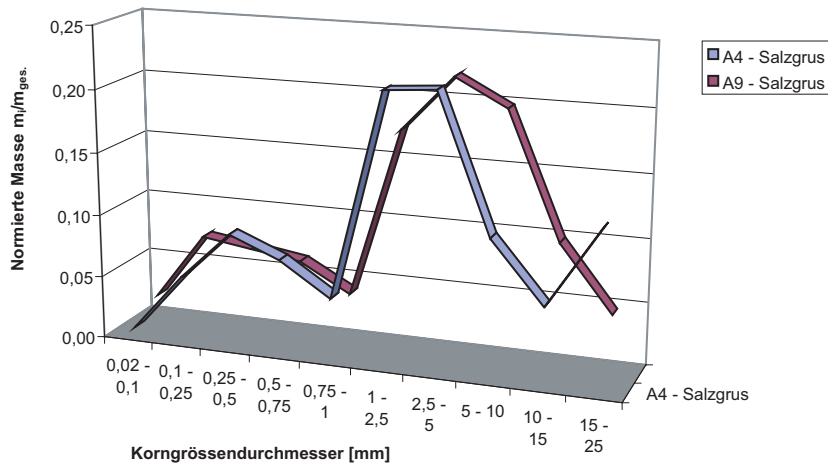


Abb. 7.2: Kornmasseverteilung der Asse-Salze (A4-Salz und A9-Salz)

Im qualitativen Aussehen ähneln sich die beiden Verteilungskurven sehr stark, es existiert ein Maximum im Korngrößenbereich von ca. 0,25 mm und ein Maximum bei ca. 2,5 mm. Insgesamt ist der Kornmassenanteil von den Fraktionen > 1 mm bestimmt. Bei Annahme von sphärischen Partikeln kann für jede Kornfraktion eine Äquivalentanzahl N_{eq} von (sphärischen) Partikeln errechnet werden (Abb. 7.3). In der logarithmierten Darstellung erkennt man, dass die größten Kornanzahlen von den kleinen Kornfraktionen gebildet werden. Interessant ist diese Darstellung für eine Interpretation des Porenraumes im vorkompaktiertem Steinsalzgrus. Bei Anwesenheit vieler kleiner und weniger großer Partikel wird der primäre Porenraum mit den Hauptwegsamkeiten, der den Probenkern durchzieht, von einer Sekundärstruktur kleiner Partikel „überlagert“, die durch die Anhäufung der kleinen Partikel in den Zwischenräumen der großen Partikel gebildet wird. Gerade dieses Modell wird bei den hier eingesetzten Probenkernen beobachtet.

Wegen einer gewissen Siebmaschentoleranz und der unterschiedlichen Kornformen sind aber die Betrachtungen zur Kornanzahl, Korngrößenverteilung bzw. Summenkurve eher als nominales, qualitatives Vergleichsmaß und nicht als exakte, physikalische Größe zu sehen ¹.

¹Bei der Siebung werden Größenbereiche (z.B. zwischen 5–10 mm) integriert betrachtet, die "Auflösung" ist gewissermaßen grob. Ausserdem spielt die Kornform eine wesentliche Rolle für die Ergebnisse der Siebungsanalyse: sphärische Partikel mit d_1 gelangen immer ($W > 99,99\%$) durch Siebmaschen $d_{Sieb} > d_1$. Dagegen ist für ellipsoide Partikel mit einem radialen Durchmesser von d_1 und einer axialen Höhe $d_2 > d_1$ eine Wahrscheinlichkeit W des Durchganges durch eine Siebmasche $d_1 < d_{Sieb} < d_2$ anzugeben.

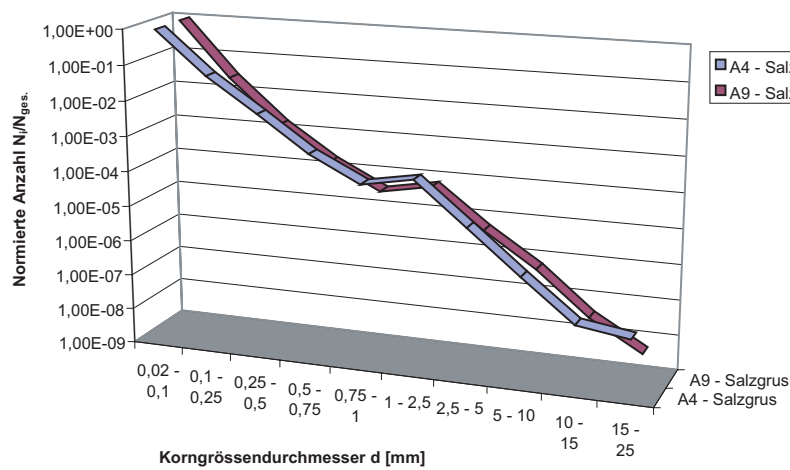


Abb. 7.3: Verteilung der Kornanzahl der Asse-Salze

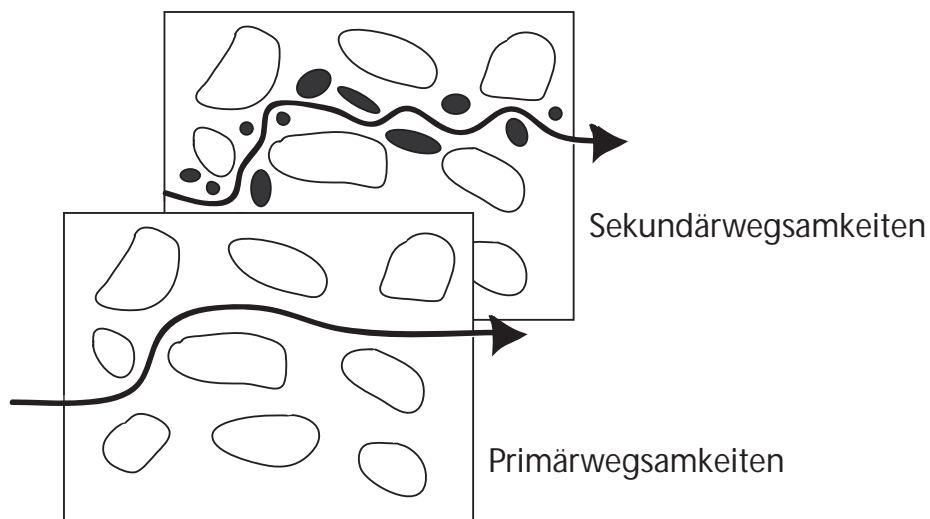


Abb. 7.4: Einfluss kleiner Partikel auf die Gesamtwegsamkeit

7.4 Herstellung der Probenkörper

Um in akzeptablen Versuchszeiten einen Kompaktionsgrad des Versatzmaterials zu erhalten, wie er in der Realität erst nach Jahrzehnten oder sogar Jahrhunderten vorliegt, sind im Laborexperiment im Vergleich zur Kompaktion im Endlager deutlich höhere Kompaktionsdrücke und damit Kompaktionsgeschwindigkeiten notwendig. Da der Kompaktionsprozess

in der Realität sehr langsam abläuft, hat der durch diesen Druck belastete Salzgrus die Möglichkeit, dieser Belastung durch plastisches Fließen auszuweichen. Bei der schnelleren Kompaktion kommt es dagegen zu einer deutlich bruchbehafteten Deformation. Die Einflüsse dieser Unterschiede auf die Gefügestruktur und auf das Durchlässigkeitsverhalten wurden in [2, 3] eingehend untersucht und dokumentiert. Es wird deshalb hier nur kurz auf das Verfahren und die wichtigsten Ergebnisse eingegangen. Um das Ausgangsmaterial Salzgrus zu einem untersuchbaren Probekörper zu formen, wird es unter definierten Bedingungen bis zu einer bestimmten Restporosität vorkompaktiert. Diese Vorkompaktion erfolgt axial in einer Hochleistungspressen im geschlossenen Presszylinder² mit zwei beweglichen Stempeln. Die weitere Deformation erfolgt dann im Experiment während des Permeationsversuches als Kriechkompaktion.

Die Kompaktionsversuche zeigten [2, 3], dass die erreichbare Porosität in einer kurzfristigen Zeitskala (bis zu einer Stunde) primär vom Kompaktionsdruck abhängt. Die Einflüsse von Temperatur, Feuchte und Zeit spielen bei den betrachteten Versuchsbedingungen nur eine untergeordnete Rolle. Selbst bei einer Kompaktionstemperatur von 150°C bei einem real im Endlager zu erwartenden maximalen Kompaktionsdruck von 200 bar wird kurzfristig nur eine Restporosität von ca. 15 % erreicht. Um in akzeptablen Kompaktionszeiten die Porosität des Versatzmaterials auf weniger als 5 % zu reduzieren, sind deshalb deutlich höhere Pressdrücke erforderlich. Die entstehenden Proben sind Zylinder mit einer Höhe von 100 mm und einem Durchmesser von ebenfalls 100 mm. Für die Permeabilitätsuntersuchungen werden die Probekörper auf einen Durchmesser von 91 mm und eine Höhe von 95 mm abgedreht. Im Anhang sind die Kompaktionsdaten aller für die Versuche hergestellten Proben dargestellt.

Die Homogenität der so hergestellten Probekörper wurde bereits in [2] nach drei unterschiedlichen Verfahren untersucht und nachgewiesen:

- Durchstrahlung der Probe mit einer Röntgenblitzanlage
- Durchstrahlung der Probe in Längsachse mit einem kollimierten Gammastrahl
- Abdrehen bzw. Kürzen der Proben und Ausmessen der jeweiligen Teildichten

Zusammenfassend zeigten die durchgeführten Untersuchungen, dass es zwar deutliche Unterschiede in der Gefügestruktur in Abhängigkeit von den verschiedenen Kompaktionsparametern (Kompaktionstemperatur, Kompaktionsgeschwindigkeit, Feuchte, Kornspektrum) gab, sie aber nur einen geringen Einfluss auf das makroskopisch messbare Durchlässigkeitsverhalten besitzen.

Das Salz wurde bei der Probenherstellung im Originalzustand (als Salzgrus aus den entsprechenden Teufen) kompaktiert, d.h. es wurde weder getrocknet noch wurde es künstlich befeuchtet. Die Kompaktionszeit betrug einheitlich bei allen gefertigten Proben 20 Minuten. Die Presskraft wurde entsprechend der gewünschten Porosität eingestellt.

²Der Presszylinder wurde eigens konstruiert und angefertigt

7.5 Stoffeigenschaften der Strömungsfluide

Zur systematischen Untersuchung von relevanten Einflüssen der Strömungsfluide auf die Steinsalzmatrix wurden in diesem Forschungsvorhaben Salzproben mit gesättigter NaCl-Lösung, Q-Lösung, Stickstoff und Isooktan (in Funktion eines gegenüber Steinsalz inerten Fluids) durchströmt.

7.5.1 Iso-Oktan

Bei Messungen zum dynamischen Permeabilitäts-Porositätsverhalten [3] wurde festgestellt, dass die Anwesenheit von Wasser als Feuchte und auch Salzlösung den zeitlichen Porositäts- und Permeabilitätsabfall von Steinsalz beschleunigt. Um zu klären, ob die Beschleunigung des Porositätsabfalls allein durch die Eigenschaft des Wassers als Porenfluid gemäß dem Coulombschen Bruchkriterium³ für das Versagen von Gesteinen verursacht wird, oder ob dieses Verhalten durch chemisch-physikalisch Stofftransportprozesse an der Grenzflächen des Salzes zu dem Fluid bestimmt ist, wird als alternatives Strömungsfluid Isooktan (2,2,4-Trimethylpentan, Firma Merck, zur Analyse) verwendet. Isooktan ist im Gegensatz zu Wasser unpolar und gegenüber NaCl chemisch inert. Bei 90°C beträgt die Dichte von Isooktan $\rho_{90^\circ \text{C}} = 0,69 \text{ g/cm}^3$ und die Viskosität $\eta_{90^\circ \text{C}} = 0,51 \text{ mPas}$. Die Viskosität wurde mit einem thermostatisierten Kapillarviskosimeter (Typ 532 03 0c und Viscoclock, Fa. Schott) bestimmt.

7.5.2 Stickstoff

Es wird Stickstoff der Güte 5.0 (Restwassergehalt $< 3 \text{ vpm}$, Fa. Messer-Griesheim) eingesetzt.

7.5.3 Salzlösungen

Für die Permeabilitätsmessungen mit Salzlösung als Strömungsfluid werden zwei unterschiedliche Lösungen eingesetzt, zum einen NaCl-Salzlösung („NaCl-Salzlauge“), zum anderen sog. Q-Lösung („Q-Lauge“), eine wässrige Lösung des quinären Gleichgewichtssystems $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$ im Punkt Q [82, 83]. Im Punkt Q steht die Lösung mit vier festen Phasen (Halit, Carnallit, Sylvin, Kainit) im Gleichgewicht. Unter anderem wurde Q-Lauge vom Arbeitskreis HAW-Produkte [80] für Korrosionsexperimente an verglastem HAW-Abfällen vorgeschlagen.

³Nach dem Coulombschen Bruchkriterium verhindern Normalspannungen, die zwei Gesteinsflächen aufeinanderdrücken das Gleiten und somit Versagen des Gesteins (Reibungsgleiten). Durch Anwesenheit eines unter Druck stehenden Fluids werden die Normalspannungen reduziert, die Scherspannungen bleiben unbeeinflusst und die Flächen gleiten aneinander vorbei: es kommt zum Versagen und Bruch [21].

Komponente	Bezeichnung	Masse
H ₂ O, entmineralisiert	Entmineralisiertes Wasser	257 g
NaCl	Natriumchlorid	11,03 g
KCl	Kaliumchlorid	36,01 g
MgCl ₂ · 6H ₂ O	Magnesiumchlorid-Hexahydrat	436,12 g
MgSO ₄ · 7H ₂ O	Magnesiumsulfat-Heptahydrat	21,89 g

Tab. 7.4: Zusammensetzung Q-Lauge nach [80]

Der Grund für die Verwendung von Q-Lauge liegt in ihrer chemischen Beschaffenheit. Q-Lauge ist bezüglich der genannten Mineralphasen gesättigt; diese Mineralphasen existieren teilweise im A9-Salz (Halit, Kieserit), sodass bei der Durchströmung von A9-Salzkernen mit Q-Lauge die feste A9-Salzmatrix mit einer quasi-gesättigten Gleichgewichtslösung in Kontakt steht.

Herstellung NaCl-Lauge Die NaCl-Salzlösung wird hergestellt, indem NaCl (Qualität p.a., Fa. Roth) bis zur Sättigung in entmineralisiertem Wasser gelöst wird. Um vollständige Sättigung bei 90°C gegenüber A9-Salz sicherzustellen (A9-Salz besteht durchschnittlich zu 95,9 % aus Halit, 3,9 % Anhydrit und 0,2 % Kieserit), stand die Salzlösung in einem Wärmeschrank bei 90°C über zwei Wochen in Kontakt mit einem Bodensatz aus NaCl und Anhydrit-Kristallen (Losegrus, Bergwerk Asse). Die Lösung wurde einmal am Tag vermischt. Eine vollständige Sättigung der NaCl-Lauge gegenüber Kieserit wurde nicht berücksichtigt, da die in der Salzmatrix vorhandenen Mengen relativ klein sind. Bei der Durchströmung von A4-Salz mit der hier präparierten NaCl-Lauge muss berücksichtigt werden, dass ca. 2,8 % an mineralischen Nebenphasen nicht mit der NaCl-Lauge im Lösungsgleichgewicht stehen und teilweise unter Sekundärkristallisation von NaCl aufgelöst werden. Wegen der relativ geringen involvierten Mengen wird eine minimal auftretende Auflösung in Kauf genommen.

Herstellung Q-Lauge Q-Lauge ist eine definiert zusammengesetzte Salzlösung, die nach der Herstellungsanleitung des Arbeitskreises HAW-Produkte des Bundesministerium für Forschung und Technik [80] angesetzt wurde:

Die in der Tabelle aufgeführten Mengen werden in der angegebenen Reihenfolge bei 90°C unter Rühren erhitzt, wobei ca. 600 mL einer klaren Lösung entsteht. Beim Abkühlen unter 70°C beginnen Kristallisationsausscheidungen. Die angesetzte Q-Lauge wurde bei 90°C mit einem Bodensatz aus NaCl und Anhydrit in Kontakt gebracht, um Sättigung dieser Phasen zu sichern. Q-Lauge ist bezüglich Anhydrit untersättigt; da aber A9-Salzkernen zu ca. 3,9 % aus Anhydrit bestehen, wird die Q-Lauge nachträglich mit Anhydrit aufgesättigt, um eine teilweise Auflösung der Salzmatrix bei den Permeationsmessungen zu vermeiden.

Laugenart	Temperatur	Dichte [g/cm ³]
Kg-Lauge	40 °C	1,195
NaCl-Lauge	90° C	1,132
A9-Lauge	40 °C	1,195
	90 °C	1,1741 ± 0,0002
Q- Lauge	40 °C	1,293
	90 °C	1,27

Tab. 7.5: Dichtemessungen der Strömungsfluide

7.5.4 Konditionierung der Strömungsfluide

Um zu vermeiden, dass das bei hohen Drücken in den Strömungsfluiden gelöste Luft während der Messung durch den Druckabfall in dem Salzkern ausgast und damit zu Messwertverfälschungen führen (die Sättigung des Salzkernes nimmt dadurch ab), muss das Strömungsfluid vor jeder Messung sorgfältig vakuumentgast werden.

7.6 Dichtemessung

Für die Berechnungen der Permeabilitäten werden u.a. Volumenströme gemessen. Da aber teilweise nur Massenströme als Messgröße zugänglich sind, muss über die Dichte der durchströmenden Fluide der Volumenstrom nachträglich berechnet werden. Die Dichten der gesättigten NaCl-Lauge und Q-Lauge werden mit einem Präzisionsdichtemessgerät nach dem Biegeschwingprinzip (Fa. Anton Paar, Typ DMA 5000) bei einer Temperatur von 90°C bestimmt. In nachfolgender Tabelle sind die Dichten der Laugen bei 90°C und teilweise bei 40°C aus [3] verzeichnet. Bei den Permeationsversuchen mit NaCl-Lauge unter erhöhten Temperaturen (130°C) sind keine Dichtewerte erforderlich, da der Volumenstrom direkt messbar ist. Literaturwerte für die Dichte von NaCl-Lösungen finden sich bei [77].

7.7 Viskositätsmessung

Zur Berechnung der Permeabilität aus dem gemessenen permeierten Volumenstrom durch die Probe muss die dynamische Viskosität des Strömungsfluids bekannt sein. Da in der Literatur nur unvollständige Angaben zur Viskosität von gesättigten Salzlaugen bei Temperaturen bis zu 150°C gefunden wurden, müssen die Viskositäten der bei den Permeabilitätsmessungen verwendeten Laugen in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt werden. Die Viskositäten gesättigter NaCl-Lösung, A9-Salzlösung und Q-Lauge wurden mit einem

Torsions-Resonator-Viskosimeter [78, 79] im Temperaturbereich von 20°C bis 150°C bestimmt⁴. Die Messapparatur besteht u.a. aus einem Torsions-Resonator aus Titan, der in das Fluid, dessen Viskosität zu bestimmen ist, eintaucht. Das Messprinzip beruht auf der Änderung der Resonatoreigenschaften beim Ankoppeln des Messmediums; aus der Änderung der Resonanzfrequenz und der Dämpfungseigenschaft wird die Viskosität berechnet.

Für die hier dokumentierten Viskositätsmessungen wurde ein spezieller Autoklav aus Titan gefertigt, bei dem der Resonator in den Deckel eingebaut wurde. Um ein Sieden der Salzlösungen während der Viskositätsmessung zu verhindern, wodurch die Messung nachteilig beeinflusst worden wäre, wurden die Salzlösungen im Autoklav mit Stickstoff (Messer-Griesheim, 5.0) überlagert. Der Stickstoffdruck lag während der Messungen immer geringfügig über dem jeweiligen Dampfdruck. In dem Autoklav befand sich bei den Messungen ein ausreichender Bodensatz von NaCl, sodass die Lösung bezüglich NaCl immer gesättigt war. Die Q-Lauge wurde nach der Vorschrift aus [80] bei 90°C hergestellt.

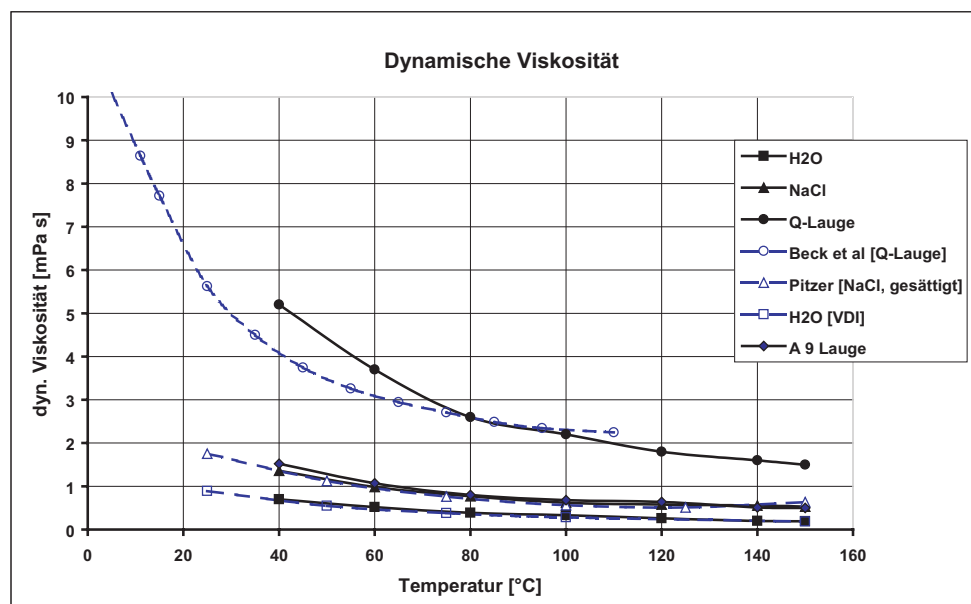


Abb. 7.5: Dynamische Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Temperatur bei den Viskositätsmessungen wurde in Schritten von 20 K auf 150°C erhöht und anschließend in Schritten von 20 K sukzessive gesenkt. Vor der jeweiligen Messung wurde das Lösungssystem 24 Stunden bei der neu eingestellten Temperatur gehalten, um eine temperaturhomogene Lösung sicherzustellen.

Die in der Abbildung 7.5 dargestellten Messpunkte stellen jeweils den Mittelwert aus der Messung bei ansteigender und absteigender Temperatur dar; es sind ebenfalls aus der Literatur zitierte Verläufe der Viskosität von destilliertem Wasser, NaCl-Lösung und Q-Lauge

⁴Die Messungen wurden vom Institut für dynamische Materialprüfung der Universität Ulm durchgeführt

dargestellt. Die Messungen an entmineralisiertem Wasser dienten zur Kalibrierung. Wie aus dem Vergleich mit Literaturwerten zu sehen ist, ist die Übereinstimmung sämtlicher gemessenen Werte mit den Literaturwerten sehr hoch. Die Viskositätswerte für die gesättigte Lösung aus A9-Salz weicht nur geringfügig von denen der NaCl-Lösung ab. Da diese Salzart zu ca. 96 % aus NaCl besteht, ist diese geringe Abweichung plausibel. Lediglich bei Q-Lauge zeigen sich Abweichungen zwischen den gemessenen und den aus der Literatur entnommenen Verläufen der dynamischen Viskosität. Im Bereich von 90°C, eine für die Permeabilitätsmessungen relevante Temperatur, zeigen beide Verläufe eine gute Übereinstimmung, so dass dieser Wert für die nachfolgenden Untersuchungen herangezogen werden kann. Der Viskositätswert bei 130°C wurde aus beiden Kurven als mittlerer Wert zu 2 mPas bestimmt.

Kapitel 8

Versuchsanlage zur Permeabilitäts-Porositätsmessung

Für diese Arbeit wurden die aus dem Vorhaben „Durchlässigkeitsverhalten von Steinsalzversatz gegenüber NaCl-Lösungen unter Berücksichtigung von zeitlich veränderlichen Überlagerungsdrücken und Lösungsvorgängen“ [3] gefertigten Versuchsaufbauten weiter verwendet. Die Bestimmung von Permeabilitäten bei Temperaturen bis zu 150°C erforderte teilweise Neubauten bzw. Umbauten an den Versuchsanlagen sowie andere bzw. modifizierte Messtechniken. Ausserdem mussten alle mit der heißen Salzlösung direkt in Kontakt stehenden Edelstahlteile durch Sonderwerkstoffen ersetzt werden, da NaCl-Lösung gegenüber hochlegierten Standardausteniten korrosiv wirkt. Bei sämtlichen Rohrleitungen und Fittings wurde deshalb die Nickelbasislegierung Monel (Alloy-400, WN 2.4360), mit akzeptablen Korrosionsraten (Monel korrodiert allgemein abtragend, Korrosionsrate $V_L < 0,1$ mm/a) verwendet. Kostenintensivere Teile wie der NaCl-Lösungsreaktor und der Pumpenkopf der Hubkolbenpumpe (s.u.) wurden in Titan (Ti2, WN 3.7035) bzw. in Hastelloy (C-22, WN 2.4602) gefertigt, die eine noch höhere Beständigkeit gegenüber heißer NaCl-Lösung aufweisen (Korrosionsrate $V_L < 0,01$ mm/a). Entsprechend den Zielstellungen dieser Arbeit wurden die Permeabilitätsmessungen mit unterschiedlichen Überlagerungsdrücken, unterschiedlichen Temperaturen und Differenzdrücken über die Probe durchgeführt.

Der Versuchsaufbau zur Permeabilitätsmessung bestehen aus folgenden Grundkomponenten:

- Dem Autoklaven, der die Proben aufnimmt und in dem der Gebirgsdruck simuliert wird.
- Einem Fluidspeicher (Blasenspeicher oder Metallbalgspeicher) als Förderelement, in dem das benötigte Strömungsmedium gespeichert und auf den Probeneingangsdruck gebracht wird.

- Einer Versuchskammer, die zur Temperierung des Versuchsaufbaus dient. Die Temperatur ($T_{max} = 150^{\circ}\text{C}$) in der Versuchskammer muss während der gesamten Versuchsdauer (teilweise $> 2000\text{ h}$) mit einer Abweichung $< 0,2^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten werden.
- Volumenstrommesstechnik, die es erlaubt, den aus der Probe permeierten Volumenstrom bei der Versuchstemperatur von max. 150°C und dem entsprechenden Sättigungsdruck von ca. 6 bar zu messen.
- Mess- und Regelungstechnik, die dazu dient, die relevanten Größen wie Druck, Volumenstrom und Temperatur zu messen bzw. konstant zu halten.
- „Online“-Messung der sich während der Versuche ändernden Gesamtporosität durch Messung der Volumenabnahme der Probe

Da in den Versuchsanlagen der Stofftransport durch die Salzproben unter möglichst realistischen Bedingungen untersucht werden soll, müssen die Randbedingungen entsprechend den tatsächlichen Bedingungen im Endlager berücksichtigt werden. Die modifizierten bzw. neu erstellten Versuchsstände ermöglichen die Messung der Permeabilität von Steinsalz bei gleichzeitiger Simulation eines variierbaren Gebirgsdruckes bis zu 30MPa. Wegen der temperaturabhängigen Löslichkeiten der verschiedenen Phasen des Salzes und der Gefahr des Auskristallisierens in den Rohrleitungen müssen die Permeabilitätsmessungen mit Salzlösungen als Strömungsmedium bei konstanter Temperatur durchgeführt werden. Dazu werden die Autoklaven in temperierten Versuchskammern betrieben, in denen die Temperatur mit einer Langzeitkonstanz von $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ eingestellt werden kann. Um den Einfluss eines variablen Überlagerungsdruckes auf die Permeabilität bzw. Porosität zu quantifizieren, wurden bei allen Versuchsreihen die Druckstufen 20, 40 und 100 bar (2, 4 und 10 MPa) gewählt.

8.1 Materialauswahl

Um NaCl-Salzlösungen bei Temperaturen bis zu 150°C und Drücken bis 6 bar handhaben zu können, ist der Einsatz von Sonderwerkstoffen erforderlich, da gesättigte NaCl-Salzlösung bei 150°C gegenüber den gängigen (austenitischen) rostfreien Stählen korrosiv (Lochfraß, Spannungsrisskorrosion - SRK) wirkt. Bei sämtlichen metallischen Rohrleitungen und Fittings wurde deswegen die Nickelbasislegierung Monel (Alloy-400, WKN 2.4360) verwendet. Bei Monel kann keine Spannungsriß- und Lochkorrosion auftreten [90] und korrodiert allgemein abtragend (mit Korrosionsraten $V_L < 0,1\text{ mm/a}$).

Da auch Q-Lauge (siehe Kap. 7.4.3) als Strömungsmedium verwendet wird, muss das metallische Material ausreichend beständig ausgelegt werden, da die anwesenden Mg-Ionen in Kombination mit Chlorid-Ionen sehr korrosionsfördernd wirken. Die Korrosionswirkung bei

Materialart	Materialname	Werkstoffnummer.	Dichte [g/cm ³]	Abtragungsrate [mm/a]
Eisenbasis	V4A-Guss	1,4408	7,98	0,001
	Noridur (Duplex-S)	9,4460	7,8	>1
Nickelbasis	Alloy-400 (Monell)	2,4360	8,84	nicht quantifiziert
	Hastelloy C-276	2,4819	8,94	nicht quantifiziert
	Hastelloy C-22	2,4602	8,69	0,00006
Titanbasis	Ti2	3,7035	4,5	-0,002 (Zunahme)
	Ti2Pd	3,7235	4,5	-0,003 (Zunahme)

Tab. 8.1: Korrosionsexperimente und Abtragungsraten

Anwesenheit von Mg-Ionen beruht auf der Absenkung des pH-Wertes und der gleichzeitigen Anwesenheit von Chlorid-Ionen (der pH-Wert von Q-Lauge bei 90°C beträgt $pH = 4,7$ [81]). Da kaum Literaturangaben über die Beständigkeit von hochlegierten Werkstoffen gegenüber Q-Lauge bei hohen Temperaturen existent sind, wurden Korrosionsexperimente mit relevanten Werkstoffen (Tab. 8.1) durchgeführt. Die Proben wurden für vier Wochen in einem Druckautoklaven mit Salzlösung bei 150°C und dem autogen erzeugten Satteldampfdruck behandelt. Anschließend wurde der Masseverlust der Proben bestimmt und mikroskopisch auf Lochkorrosion oder Rissbildung (Spannungsrissskorrosion) untersucht. Zur Untersuchung auf Spannungsrissskorrosion bei den Eisenbasiswerkstoffen wurden die Probenplättchen (Probenfläche 22,8 cm²) einseitig grob beschliffen, wodurch Zugeigenspannungen im Material induziert werden, die bei Spannungsrisssgefährdung eine Rissbildung auslösen [90].

Als Probe aus Monel (Alloy-400) wurde eine Mutter benutzt, als Probe aus Hastelloy C-276 wurde ein scheibenförmiges Werkstück eingesetzt. Die Masseänderung bei der Monelprobe betrug 0,8%, bei der Probe aus HC-276 < 0,1%. Beide Proben wurden mikroskopisch untersucht. Die Abtragsrate für die Plättchen wird mit der Formel [90]

$$V_L = \frac{\Delta m \cdot 3650}{A \cdot t \cdot \rho} \quad (8.1)$$

bestimmt, wobei V_L die lineare Abtragsrate [mm/Jahr], Δm die Masseänderung [g], A die Probenoberfläche [cm²], t die Prüfdauer [d] und ρ die Dichte des Werkstoffes [g/cm³] ist.

Nach der mikroskopischen Untersuchung wurden folgende Befunde bei den Werkstoffen festgestellt:

- 1.4408 ist wegen Spannungsrissskorrosion ungeeignet
- 9.4460 ist wegen Spannungsrissskorrosion und Lochfraß ungeeignet

- 2.4360 (Monel) korrodiert leicht allgemein abtragend ohne SRK
- Ti2 und Ti2Pd zeigen keine Angriffe
- 2.4819 (HC-276) und 2.4602 (HC-22) zeigen keine Angriffe

Nach einem Vergleich von Materialkosten und Verfügbarkeit wurde unter den Titanlegierungen und Nickelbasislegierung für Rohrleitungen und Fittings das Material Monel als geeignet ausgewählt, bei Bauteilen mit hohen Passungsanforderungen (wie die Zylinder-Kolben-Kombination der Hubkolbenpumpe als Volumenstrommessgerät) wird der Werkstoff HC-22 favorisiert.

8.2 Autoklaven

Der Stofftransport durch das poröse Salz wurde bei simulierten variablen Gebirgsdrücken bis zu 15 MPa untersucht. Die Salzprobe wird in einen Autoklaven eingebaut, wobei zur Erzeugung des Überlagerungsdruckes ein Druckübersetzer (Maximator, MO37 Fa. Schmidt) verwendet wird. Mit dem Druckübersetzer können in dem Autoklaven Überlagerungsdrücke von maximal 30 MPa aufgebracht werden. Abb. 8.1 zeigt den Querschnitt durch die verwendeten Autoklaven mit einer eingebauten Salzprobe. Für die Zu- und Abfuhr des Strömungsfluids sowie für die Probenentlüftung sind in den Verteilerstempeln je zwei Einschraubverschraubungen angebracht (nur jeweils eine Verschraubung in der Zeichnung abgebildet). Zur Übertragung des Überlagerungsdruckes auf den Probenkern wird Silikonöl (Fa. Wacker, Bezeichnung: AP500) verwendet, das bei den hohen Temperaturen (bis 250°C) stabil bleibt und die Vitonmanschetten, die die Probe umhüllen, nicht angreifen.

Bei einer Messung liegt an der zum Autoklavenboden gewandten Seite der Probeneintrittsdruck p_e an, an der gegenüberliegenden Seite der Probenausgangsdruck p_a , der kleiner als der Eintrittsdruck p_e ist. Bei allen Versuchen mit Salzlösung, bei denen die Versuchstemperatur weniger als 100°C beträgt, entspricht der Probenaustrittsdruck dem Umgebungsdruck. Zur Übertragung des Fluiddruckes sind die Probenkerne mit Vitonmanschetten (63° Shore) ummantelt, die jeweils eine Wandstärke von 2 mm bzw. 3 mm haben. Die innere Manschette hat die Aufgabe, sich in Ritzen und scharfe Kanten des Salzprobe, die durch herausgebrochene Salzkristalle entstehen, bei aufgebrachtem Überlagerungsdruck zu legen, so dass die äussere Manschette an diesen Stellen mechanisch geschont wird. Auf den Stirnseiten der Salzprobe liegen Sinterfilter aus Monel, die durch punktförmige Zuführungen der darüberliegenden Verteilerstempel die Flüssigkeit gleichmäßig verteilen. Die Verteilerstempel bilden einen Aussenkonus, die über Gegenringe (mit integrierten Spannschrauben) mit Innenkonus die Vitonmanschetten verspannen und dichtquetschen, und den Mantelinnenraum gegenüber den Mantelaussenraum abdichten. Über das Silikonöl wird der Radial- und Axialdruck aufgebracht. Die Anschlüsse (Fa. Swagelok) für die Strömungsfluide sind gegenüber dem Silikonöl der Mantelaussenseite dicht. Durch diese Konstruktion ist eine einfache,

schnelle und saubere Bestückung der Messapparatur mit einer Salzprobe möglich. Mit diesem Systemaufbau können Permeabilitätsmessungen bei simulierten Überlagerungsdrücken zwischen 1 MPa und 30 MPa und Versuchstemperaturen bis zu 150°C durchgeführt werden.

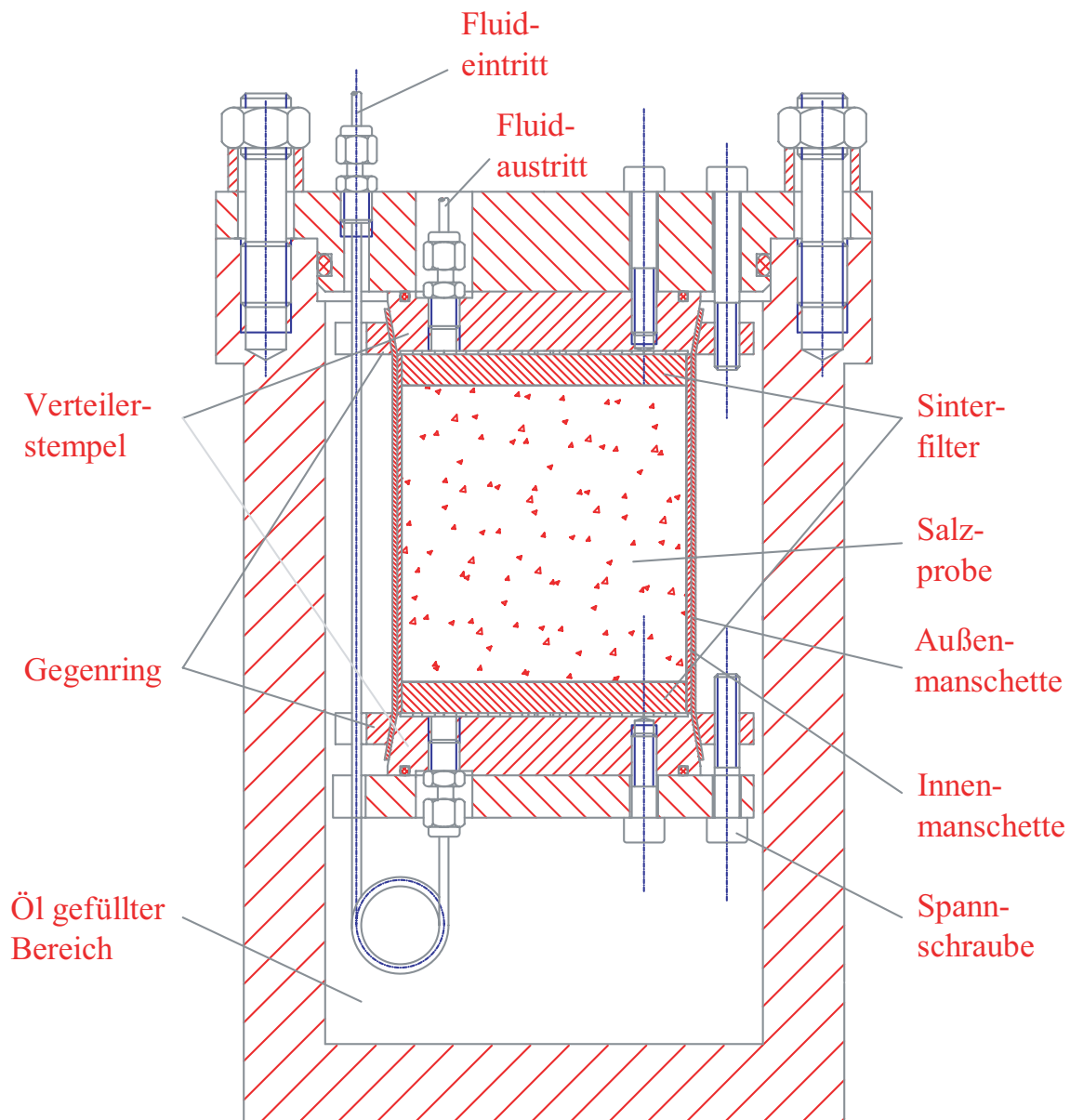


Abb. 8.1: Autoklav mit Salzprobe [3]

8.3 Fördererelemente gesättigter Salzlösungen

8.3.1 Blasenspeicher als Fördererelement

Im Versuchsaufbau zur Permeabilitätsmessung ist für die Bereitstellung des Strömungsmediums an der Probeneingangsseite ein Fluidspeicher notwendig, in dem bei Versuchstemperaturen $T > 90^\circ\text{C}$ der Gesamtsystemdruck oberhalb des Dampfdruckes des permeierenden Fluids (Salzlösung) liegen muss, um ein Sieden in den Systemkomponenten der Anlage zu vermeiden. Ein Fluidspeicher sollte der Anforderung genügen, das gesamte während eines Versuches permeierende Fluid bereits als Vorlage (bei den entsprechenden Drücken und Temperaturen) zu besitzen, um in Permeationsphasen Leermesszeiten durch Befüllen und Temperatur- und Drucknivellierung des Fluids zu vermeiden. Somit ist für das flüssige Strömungsmedium ein Speicher mit dem für die Messungen benötigten Gesamtvolumen nötig. Gleichzeitig wird das Strömungsfluid auch kontinuierlich und mit konstant einstellbarem Flüssigkeitsdruck gefördert. Bei den Untersuchungen bei 40°C hatten sich Blasenspeicher (Fa. HYDAC, Typ SB 330) als Fluidspeicher besonders geeignet erwiesen [5]. Der Blasenspeicher besteht aus einem Druckbehälter aus C-Stahl, in dem sich eine Viton[®] – Blase (FKM) befindet. Die Viton[®] – Blase, in die das Strömungsfluid gefüllt wird, dient als Medientrenner und Druckübermittler.

Abbildung 8.2 zeigt den konstruktiven Aufbau eines solchen Blasenspeichers. Die Gasseite des Blasenspeichers ist über einen regelbaren Druckminderer an eine Stickstoffgasflasche angeschlossen. Der Gasdruck wird von der Viton[®] – Blase auf die Flüssigkeit übertragen, wobei die Druckdifferenz über der Blase im entspannten Zustand so gering ist, dass man den Austrittsdruck über den Eingangsdruck p_e mit einer Druckmessung auf der Gasseite bestimmen kann. Somit ist es möglich, Präzisions-Drucksensoren, ohne zusätzlichen Korrosionsschutz, auf der Gasseite zu verwenden, um den Druck auf der Fluidseite zu bestimmen.

Während der Versuche erwies sich das Blasenmaterial (FKM) aber als nicht langzeitstabil im Hinblick auf mechanische und alterungsbedingten Stabilität. Schon bei Versuchstemperaturen von 90°C traten bereits beim Anfahren der Versuche Risse im oberen Teil der Blase im Umfang auf.

Um die Standzeiten der Blasen zu erhöhen, wurden in Absprache mit dem Hersteller verschiedene Blasenmaterialien auf Temperatur- und Medienbeständigkeit systematisch untersucht und Einbauänderungen der Blasenspeicher vorgenommen, sowie Hydraulikflüssigkeiten als drucktragendes Medium statt Gas untersucht. Um der alterungsbedingten Stabilität Rechnung zu tragen, wurde die maximale Versuchstemperatur auf 130°C begrenzt.

Es wurden Beständigkeitsuntersuchungen hinsichtlich Alterung, Quellung, Kerbrisszähigkeit sowie elastoplastischen Verhalten von verschiedenen Kautschukmaterialien (Tab. 8.2) bei 150°C gegenüber Luft, Salzlösung und PFAE-Hydraulikmedium (Fa. Ausimont, Typ: Galden HT270, s.u.) durchgeführt.

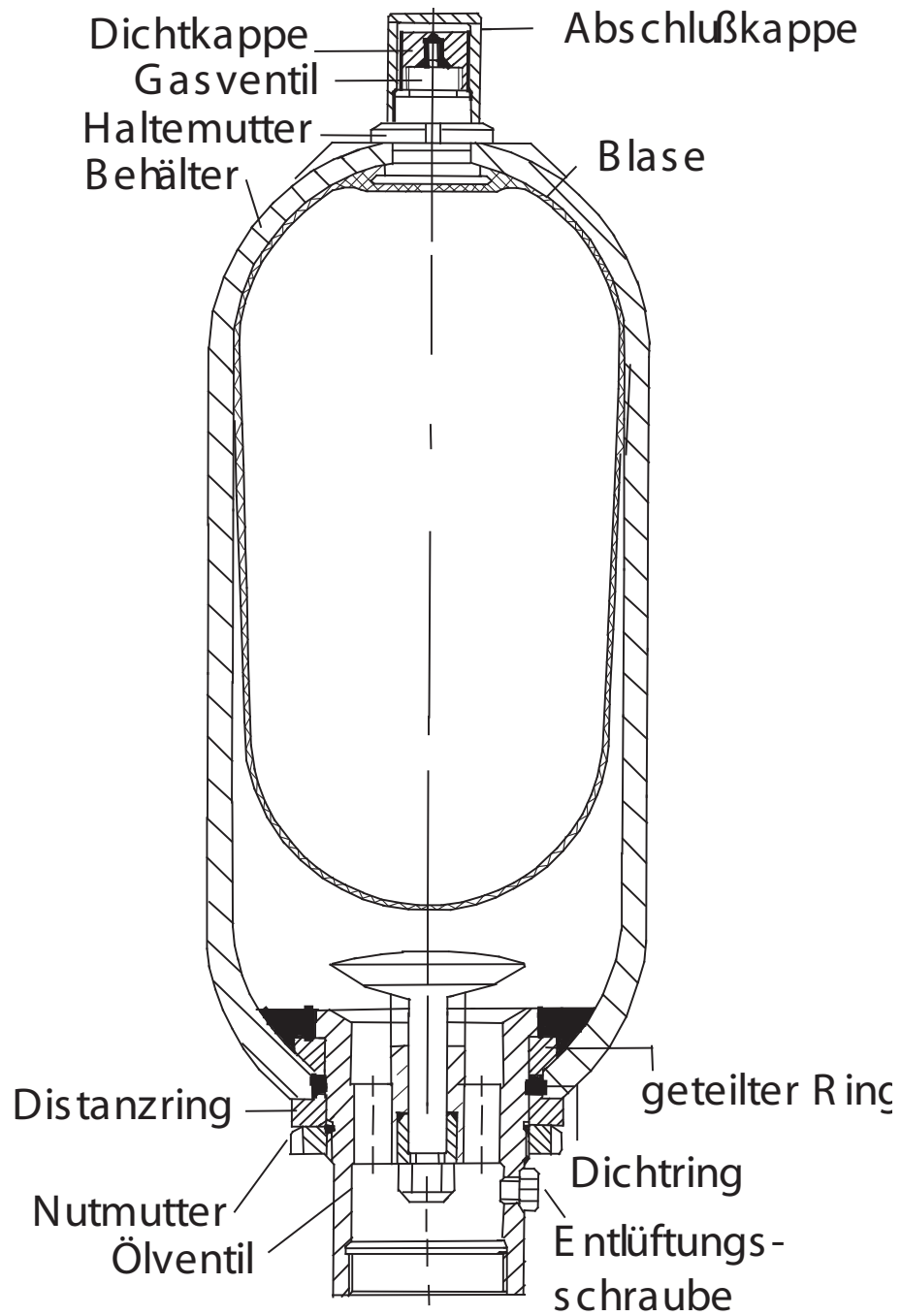


Abb. 8.2: Skizze zum konstruktiven Aufbau des Blasenspeichers (Hydac SB 330)

Kürzel	Bezeichnung	Handelsname
FKM	Fluor-Kautschuk	Viton
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Monomer	
CIIR	Chlorbutyl-Kautschuk	
IIR	Butyl-Kautschuk	
ECO30	Epichlorhydrin-Kautschuk	

Tab. 8.2: Untersuchte Kautschukarten

Bei positiver Beständigkeit unter den oben genannten Bedingungen wurde das betreffende Blasenmaterial (FKM, NBR, IIR und ECO 30) als Medientrenner in den Blasenspeichern verwendet.

Nach Permeationsversuchen mit den getesteten, beständigen Blasen unter Druckbeaufschlagung mit Stickstoff wurde dennoch dasselbe Schadensbild wie bei Einsatz von Viton[®] – Blasen beobachtet. Es wird vermutet, dass sich die befüllten Kautschukblasen bei höheren Temperaturen infolge erhöhter Elastizität und der Masse der Salzlösung stark elongieren. Dadurch schränkt sich die Zahl der Freiheitsgrade bei Kompression ein, so dass hauptsächlich nur noch radiale Kompression der Blase stattfindet. Es kann keine Axialkraft auf die Blase und das darin enthaltene Fluid wirken, die für eine Förderung aus der Blase primär verantwortlich ist. Deswegen kommt es hauptsächlich zu Radialquetschungen besonders im oberen Teil der Blase, da wegen der fehlenden Axialkraft der Großteil des Fluids im Unterteil der Blase verbleibt. Die Radialquetschungen überschreiten relativ schnell den maximalen Biegeradius bzw. Dehnungsgrenze des Kautschuks und resultieren in der Entstehung eines Risses, die wahrscheinlich bevorzugt an vulkanisierten Nähten auftauchen.

Deswegen wurde statt Stickstoff als druckübermittelndes Medium PFAE¹ eingesetzt, da dieses Medium wegen seiner hohen Dichte die mit Salzlösung befüllte Blase im Speicher aufschwimmen lässt, wodurch eine Elongation der Blase kompensiert wird. Es konnte eine Verbesserung der Langzeitstabilität auf bis zu 1000h erreicht werden, danach trat überwiegend Versagen der Kautschukblase infolge Rissbildung im unteren Teil der Blase auf. Dieses Schadensbild lässt sich mit dem Modell des Aufschwimmen der befüllten Blase erklären, da durch den Dichteunterschied nun eine relativ hohe Axialkraft auf die Blase wirkt, die eine starke Faltung im Umfang des unteren Teiles der Blase bewirken.

Bei Einsatz von Wasser als Hydraulikmedium konnte bei dem einzigen derartigen Versuch bei 90°C eine Langzeitstabilität von bisher > 1000 h realisiert werden.

¹PFAE (Perfluoralkylether) wurde wegen seiner hohen Dichte von 1,85 g/cm³ und einem Siedepunkt von 250°C ausgewählt.

8.3.2 Membranmetallbalg

Bei den hier zu realisierenden Bedingungen konnte durch die beschriebenen Maßnahmen jedoch keine gesicherte Langzeitbeständigkeit der Kautschukblasen erreicht werden.

Es wurde deshalb ein neues Förderkonzept entwickelt, das die materialspezifischen Probleme durch Vermeidung von Bauteilen aus Kautschuk umgeht. Als erfolgsversprechendes Konzept wurde eine Fördereinheit aus einem Membranmetallbalg ausgewählt. Der Membranmetallbalg wurde gemeinsam mit der Fa. Witzenmann (Pforzheim) auf Basis bereits entwickelter Kompensatoren (Typ: HYDRA) konstruiert. Er besteht aus 0,3 mm dünnen Blechen aus Hastelloy C-22 (HC-22, 2.4602), die miteinander mikroplasmaverschweisst werden und sog. Membranpaare bilden, die eine hohe axiale Dehnungsaufnahme bis zu 80% besitzen. Verschlussen wird das Unterteil des Balges mit einer HC-22-Scheibe, die gleichzeitig als Führungselement im Aufnahmezylinder dient.

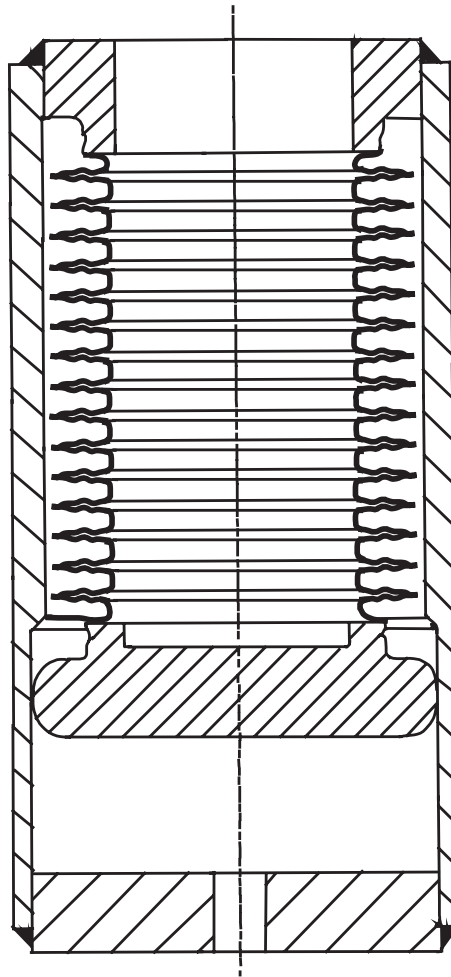


Abb. 8.3: Skizze zum konstruktiven Aufbau des Membranmetallbalg

Der Membranbalg-Innenraum dient zur Aufnahme der Salzlösung, der Membranbalg-Aussenraum wird mit Stickstoff beaufschlagt, wodurch der Membranbalg axial komprimiert wird und durch die axiale Bewegungsaufnahme Salzlösung fördert. Das gesamte Innenvolumen des Membranbalges beträgt 8 L , das Nutzvolumen 6 L ; es wurden 62 Membranpaare verschweisst. Ein mit dem Membranbalg verschweisstes Kopfteil wurde mit einer Aussennut zur Aufnahme eines O-Ringes versehen und in einen Druckzylinder (1.4571) mit Passung eingebaut.

Da der maximale Differenzdruck über die Metallmembrane $0,6\text{ bar}$ nicht übersteigen darf, wurde ein Regelungskreis für den Differenzdruck implementiert. Als Sensoreinheit (Fa. WIKA, Differenzdruckmessumformer, Typ: ABB 2010 TD) wurden zwei Hochtemperaturmembrandruckmittler aus HC-22, die über zwei flexible, ölfüllte Metallkapillaren angebaut sind, mit einem externen Differenzdruckaufnehmer verbunden (siehe Abb. 8.6 für den Aufbau der MSR-Technik).

Angesteuert werden Mini-Magnetventile (Fa. Bürkert), die den Stickstoffdruck membran-aussenseits regulieren. Durch Einsatz dieser Metallbalg konnten Festigkeitsprobleme durch Reißen oder Bruch des Förderelementes vermieden werden. Betrieben wurde diese Förderreinheit im Rahmen dieser Arbeit bereits über viertausend Stunden bei 130°C und 9 bar Überdruck.

8.4 Messtechnik

8.4.1 Temperaturregelung

Die Temperatur wird durch einen Temperatursensor (PT100) im Inneren der Versuchskammer aufgenommen und durch eine entsprechende PID-Regelung (FUJI / Wachendorf) auf $\Delta T = 0,2^\circ\text{C}$ konstant gehalten. Die Luft des Innenraums wird mit zwei Umluftventilatoren permanent umgewälzt, um eine gleichmäßige Temperaturverteilung im Innenraum sicherzustellen.

8.4.2 Druckmessung

Für die Druckmessung von Gasen wurden Drucksensoren (Druckmessumformer der Firma WIKA) eingesetzt. Die Kennlinienabweichung ist kleiner $0,1\%$ vom Messendwert.

8.4.3 Volumenstrommessung

Die Messung des durch die Probe permeierenden Volumenstroms bei 90°C ist relativ aufwendig. Bei Volumenströmen über $0,5\text{ mL/min}$ werden mit einem Messkolben und einer

Stopuhr die messbaren Größen bestimmt und aus dem Quotienten von permeierten Volumen und der gemessenen Zeit der Volumenstrom berechnet. Bei geringeren Volumenströmen erfolgt die Messung gravimetrisch (siehe Kap. 8.5).

Als besonderes Problem erweist sich die Volumenstrommessung der Salzlösung an der Probenausgangsseite bei Temperaturen von 130°C und einem Druck von 6 bar (Der Systemdruck liegt oberhalb des Dampfdruckes der Salzlösung). Nach Voruntersuchungen wurde zur Volumenstrommessung bei höheren Drücken am Probenausgang eine Hubkolbenpumpe (Fa. ISCO, Typ: 500 D) ausgewählt. Hubkolbenpumpen sind entwickelt worden, um eine präzise, pulsationsfreie Förderung von Flüssigkeiten zu ermöglichen. Hier wird sie zur Volumenstrommessung im "Umkehrbetrieb" eingesetzt, d.h., dass die Hubkolbenpumpe im druckkonstanten Betrieb den Volumenstrom des in den Zylinder eindringenden Fluids durch Vergrößerung des Zylinderraumes misst. Die Hubkolbenpumpe besitzt eine theoretische Volumen-Auflösung von 0,1 μL , die sich aus der Schrittweite des Elektromotors und der Übersetzung der Kolbenspindel ergibt. Um Messwertabweichungen durch den Einfluss der Raumtemperatur zu reduzieren, ist der Pumpenzylinder der Hubkolbenpumpe zusammen mit dem temperatur- und medienbeständigen (Salzlösung) Druckmessumformer innerhalb der temperierten Versuchskammer angeordnet. Um die Dichtungen (karbonfaserverstärkte Teflondichtringe), die den Kolbenkopf zum Zylinder abdichten, der Hubkolbenpumpe nicht durch auskristallisiertes Salz zu beschädigen², ist der Pumpenzylinder zu Beginn einer Messung mit ca. 10 % destilliertem Wasser als Vorlage befüllt. So wird die Kristallitbildung an der geringfügig kälteren Zylinderwand durch das Lösen der Kristallite in Wasser vermieden.

8.4.4 Bestimmung der Kompaktion

Um den Zusammenhang zwischen Porosität und Permeabilität experimentell untersuchen zu können, wird neben der Permeabilität auch die Änderung der Gesamtporosität gemessen. Hierzu ist in jedem Versuchsaufbau eine Messeinrichtung zur permanenten („online“) Messung der Porosität integriert. Die Gesamtporosität, die mit diesem Verfahren bestimmt wird, misst die Volumenänderung einer Salzprobe infolge Kompaktion als Summe aller in dem porösen Salzkörper befindlichen Hohlräume. Dazu gehören auch die abgeschlossenen Hohlräume, die für den Stofftransport und für eventuelle Umlöseprozesse nicht zur Verfügung stehen, sich aber ändern.

Die Volumenabnahme der Probe wird über die Änderung des Überlagerungsdruckes in einem quasi-geschlossenen Drucksystem gemessen. Um den Druck in diesem System konstant zu halten, muss die der Volumenabnahme der Probe entsprechenden Menge an Hydraulikfluid in den Autoklaven wieder zugeführt werden. Über die Bestimmung dieser Menge an Hydraulikfluid wird die Porositätsänderung bestimmt. Der schematische Aufbau der Porositätsmesseinrichtung ist in Abbildung 8.4 dargestellt.

²Es können Kristallite zwischen Zylinderwand und Dichtungen rutschen, die bei der Auf- und Abwärtsbewegung des Kolbens stark erosiv wirken und die Dichtungen zerstören

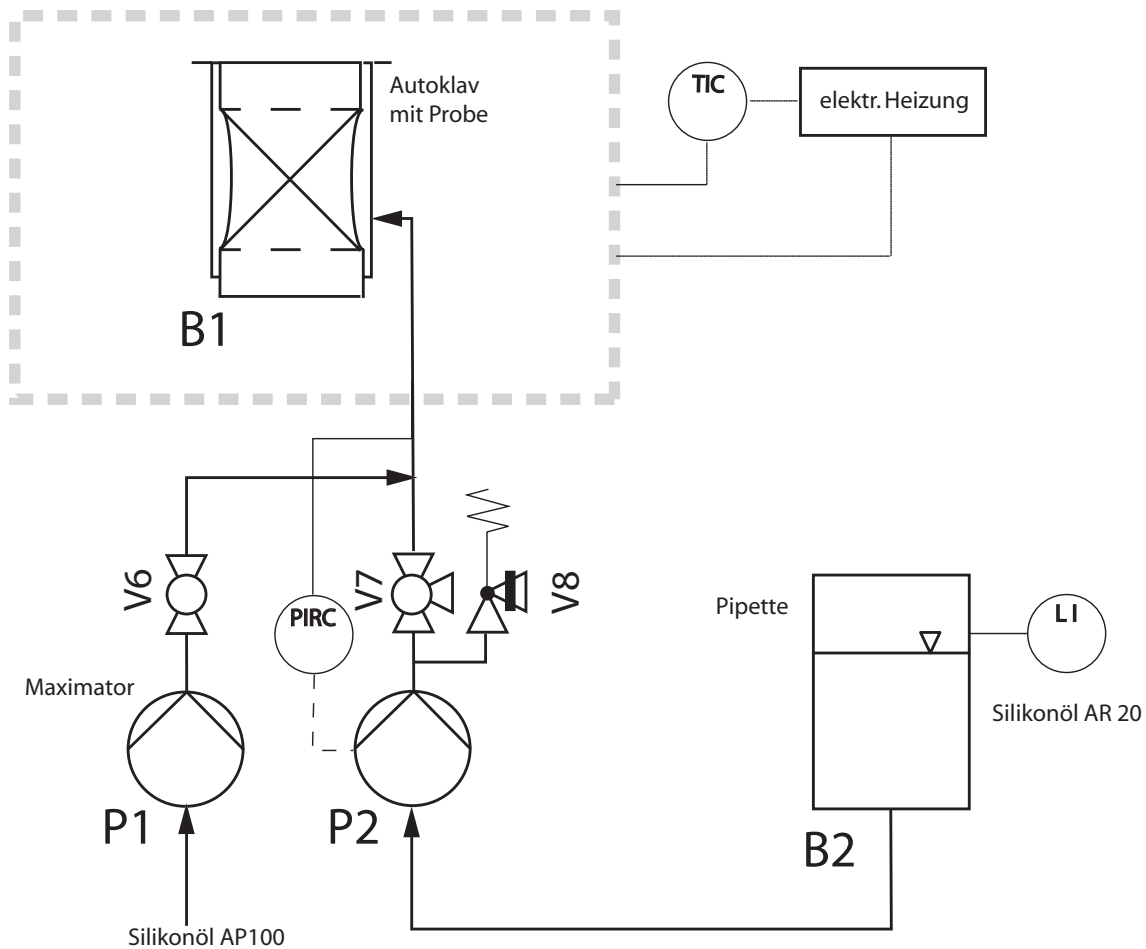


Abb. 8.4: Schematischer Aufbau der Porositätsmessanlage

Während der Messungen wird der Überlagerungsdruck durch eine druckgeregelte Einkopf-Kolbenpumpe (Fa. BESTA: E100) konstant gehalten. Ein in die Leitungen integriertes Überdruckventil (Einstellung: 250 bar) schützt die Pumpe bei einem Ausfall der Regelung vor Überlastung. Die Ansteuerung der Pumpe erfolgt über einen digitalen Regler (Fa. WIKA), bei dem sich die Schaltpunkte einer Schalthysterese (Zweipunktregelung) einstellen lassen; die Regelungsgröße ist der Überlagerungsdruck, der durch einen Präzisionsdruckmessumformer (Genauigkeit: 0,1 % vom Messbereichsendwert) gemessen und dem Regler als Analogsignal (4...20 mA) zugeführt wird.

Um den Einfluss eines sich ändernden Überlagerungsdruckes auf die Permeabilität bzw. Porosität zu quantifizieren, wurden bei den Versuchsreihen (Mehrstufenversuche) die Druckstufen 20, 40 und 100 bar gewählt.

Zur Bestimmung des geförderten Volumens ist an die Pumpe saugseitig ein Glasrohr mit einer Skala (Eudiometer)³ von 0 – 10 mL angeschlossen, das mit einem niedrigviskosen

³Es wird eine handelsübliche Messpipette aus Glas verwendet.

Siliconöl (Fa. Wacker, Typ: AP20 Salben) befüllt ist. Die Pumpe läßt sich auf kleinste, inkrementelle Fördermengen einstellen, somit sind Änderungen des Probenvolumens um 0,05 mL pro Tag mess- und dokumentierbar.

Die Volumenabnahme wird in veränderlichen Zeitintervallen aufgenommen, die sich an der probenspezifischen Kompaktionsgeschwindigkeit der Salzprobe orientiert und die aktuelle Gesamtporosität $\epsilon_{p,0}$ mit folgender Gleichung berechnet:

$$\epsilon_{p,0} = \frac{V_{Hohlraum} - V_l}{V_{Probe} - V_l} \quad (8.2)$$

mit

$$V_{Hohlraum} = \epsilon_{p,0}^{t=0} \cdot V_{Probe} = \frac{\rho_S - \rho_K}{\rho_S} \cdot V_{Probe} \quad (8.3)$$

V_l ist dabei die bis zu dem jeweiligen Messzeitpunkt in den Autoklaven geförderte Ölmenge in [mL], die Volumina V_i sind ebenfalls in [mL] einzusetzen. Die Dichte ρ ist die Reindichte des Salzes (sog. „unverritzter Feststoff“) und ρ_K die reale Dichte der porösen Salzprobe. Um das Hohlraumvolumen $V_{Hohlraum}$ zu bestimmen, werden also zunächst die Dichten ρ_S und ρ_K bestimmt (siehe Kap. 5.2), um die reale Gesamtporosität $\epsilon_{p,t=0}$ zu Beginn des Versuches zu berechnen. Durch Multiplikation der realen Gesamtporosität $\epsilon_{p,0}^{t=0}$ mit dem (äusseren) Volumen V_{Probe} des Salzkernes wird das Volumen der Hohlräume $V_{Hohlraum}$ erhalten.

Über die Dauer der Permeabilitätsmessung kann somit die parallel ablaufende Porositätsänderung ermittelt werden. Damit aus der Volumenänderung die Porositätsänderung bestimmt werden kann, ist vorauszusetzen, dass die Masse der Probe während der Versuchszeit konstant bleibt (Voraussetzung der Massekonstanz). Ansonsten ändert sich zusätzlich zur Volumenverkleinerung durch das "Zusammenrücken" der Feststoffelemente das Volumen der Feststoffelemente durch Auflösung selber; dieses aggregierte Verhalten kann aber bei dieser Messung der Gesamtvolumenänderung der Probe nicht differenziert werden. Die Genauigkeit des oben beschriebenen Verfahrens hängt wesentlich davon ab, wie exakt die gesamte Apparatur temperiert ist. Da sich ein Teil der Ölleitungen aber konstruktiv bedingt ausserhalb der klimatisierten Kammer befindet, sind sie den Temperaturschwankungen im Labor ausgesetzt. Trotz zusätzlicher Isolierung ließ sich die dadurch entstehende Druckerhöhung um ca. 0,5 – 1 bar (im Sommer) nicht verhindern. Eine Druckerhöhung von 1 bar bewirkt eine Änderung des Ölvolumens von 0,2 mL. Dies entspricht ca. 1 % der Änderung des Ölvolumens infolge der Probenkompaktion und ist aber als Fehler tolerierbar. Eine Berücksichtigung der elastischen Auffederung des Leitungssystems und ein zu förderndes Ölvolumen als Kompensation muss nicht berücksichtigt werden, da während der Versuche ein konstantes Druckniveau gehalten wird und kein elastisches Auffedern mehr stattfinden kann.

Der relative Fehler in der Bestimmung der aktuellen Gesamtporosität $\epsilon_{p,0}$ nach Gl. 8.2

errechnet sich zu:

$$\frac{\delta\epsilon_{p,0}}{|\epsilon_{p,0}|} = \sqrt{\left(\frac{\delta V_{Hohlraum} + \delta V_l}{V_{Hohlraum} + V_l}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_{Probe} + \delta V_l}{V_{Probe} + V_l}\right)^2} \quad (8.4)$$

$$\approx \left(\frac{\delta V_{Hohlraum} + \delta V_l}{V_{Hohlraum} + V_l}\right) \quad (8.5)$$

In Gl. 8.4 wird durch die Summation der Fehler des Zählers und des Nenners in Gl. 8.2 getrennt betrachtet. Da das Volumen der Probe V_{Probe} ungefähr zehnmal so groß wie das der Porosität $V_{Hohlraum}$ ist, kann der zweite Summand in Gl. 8.4 vernachlässigt werden. Der relative Fehler für $\epsilon_{p,0}$ für einen typischen Versuch ($\delta V_{Hohlraum} = \pm 0,2 \text{ cm}^3$, $\delta V_l = \pm 0,025 \text{ cm}^3$, $V_{Hohlraum} = V_l = 40 \text{ cm}^3$) beträgt $\approx \pm 0,3 \%$.

In den späteren Kapiteln wird ferner die Volumenkompression ϵ aus der Kompaktionsmessung bestimmt (Kap. 10.3):

$$\epsilon = \frac{\Delta V}{V_0} \quad (8.6)$$

Der relative Fehler der Größe ϵ errechnet sich zu (mit Fehlerwerten aus Kap. 5.2):

$$\frac{\delta\epsilon}{|\epsilon|} = \frac{\delta(\Delta V)}{|\Delta V|} + \frac{\delta V_0}{|V_0|} = \frac{0,025 \text{ cm}^3}{40 \text{ cm}^3} + 0,2 \% = 0,26 \% \quad (8.7)$$

Der relative Fehler beträgt also $\approx \pm 0,3 \%$ bei der Bestimmung der Volumenkompression.

8.5 Versuchsaufbau der Permeabilitätsmessung bei 90°C

Zur Bestimmung der Permeabilität bei einer Versuchstemperatur von 90°C wurde der in Abb. 8.5 dargestellte Versuchsaufbau verwendet. Er war für die Untersuchungen bei 40°C konzipiert worden, um gleichzeitig drei Autoklaven aufnehmen zu können, die aus einem gemeinsamen Blasenspeicher versorgt wurden. Wegen der bereits aufgeführten Probleme mit dem Blasenspeicher erwies es sich als sehr risikoreich, mehr als jeweils einen Autoklaven einzusetzen. Zum einen wird das vorgelegte Volumen an Salzlösung bei Versorgung von drei Autoklaven relativ schnell aufgebraucht, wodurch während der laufenden Messungen sehr häufig Messtotzeiten durch Auffüllen und Temperierung der Salzlösung entstehen würden. Zum anderen ist bei einem Ausfall der Blase das Messergebnis von gleichzeitig drei Proben betroffen.

Vor der Versuchsdurchführung wird die Versuchskammer mit der bereits eingebauten zu untersuchenden Probe auf die Betriebstemperatur von 90°C gebracht. Dann wird die gesättigte, entgaste und ca. 95°C heisse Salzlauge in den Blasenspeicher, in dem zur Nachsättigung ein Bodensatz aus NaCl vorlag, gefüllt. Für die Bestimmung der Permeabilität müssen am Versuchsaufbau folgende Größen gemessen werden:

- Gasdruck am Eingang des Blasenspeichers (p_e)
- Fluiddruck am Ausgang der Probe (Atmosphärendruck, p_a)
- Temperatur in der Probe (temperierter Versuchsraum)
- Flüssigkeitsvolumenstrom durch die Salzprobe

Die wesentliche, aufwendig zu bestimmende Größe ist hierbei die Messung des durch die Probe permeierenden Volumenstroms. Bei Volumenströmen über 0,5 mL/min werden mit einem Messkolben und einer Stoppuhr die messbaren Größen bestimmt und aus dem Quotienten von permeierten Volumen und der gemessenen Zeit der Volumenstrom berechnet. Bei geringeren Volumenströmen erfolgt die Messung gravimetrisch. Dazu wird die Flüssigkeit am Probenausgang durch einen PTFE-Schlauch (Abmaße 3,0 mm x 1,5 mm) in ein Gewinde-Schraubglas (Größe 10 mL) durch den durchbohrten Deckel geführt, der PTFE-Schlauch schließt dabei passend mit der Bohrung des Deckels ab. Aus der Messzeit, der Flüssigkeitsdichte und der Massenzunahme der Salzlösung wird der Volumenstrom bestimmt. Um zu verhindern, dass am Rand des Schlauches auskristallisiertes Salz bei der gravimetrischen Bestimmung unberücksichtigt bleibt, wird beim Herausziehen das auskristallisierte Salz am Schraubglasdeckel abgestreift. Zum Druckausgleich ist eine Bohrung (ca. 0,5 mm) im Deckel des Schraubglases vorgesehen; die Verdunstung durch diese Bohrung beträgt ca. $3 \cdot 10^{-6}$ mL/h [3] und kann bei der Bestimmung des Volumenstromes vernachlässigt werden. Aus dem gemessenen Volumenstrom wird die Permeabilität k der NaCl-Lösung ermittelt:

$$k = \frac{\dot{V}_a}{A} \eta \frac{L}{p_e - p_a} \quad (8.8)$$

In der Gleichung sind L die Länge, A die Querschnittsfläche der Salzprobe, η die dynamische Viskosität der Salzlösung, p_e der Probeneingangsdruck, p_a der Probenausgangsdruck und \dot{V}_a der aus der Probe austretende Volumenstrom. Das Verfahren der Permeabilitätsmessung ist abgesehen von den beschriebenen Besonderheiten der neu hinzugekommenen Komponenten identisch mit den Messungen bei 40°C [5].

Der relative Fehler der Permeabilitätsbestimmung nach Gl. 8.8 errechnet mit den angegebenen relativen Fehler aus Kap. 5.2 zu:

$$\frac{\delta k}{k} = \frac{\delta \dot{V}}{\dot{V}} + \frac{\delta A}{A} + \frac{\delta \eta}{\eta} + \frac{\delta L}{L} + \frac{\delta p_e + \delta p_a}{p_e + p_a} \quad (8.9)$$

$$= \frac{\delta m}{m} + \frac{\delta t}{t} + \frac{\delta \rho}{\rho} + \frac{\delta A}{A} + \frac{\delta \eta}{\eta} + \frac{\delta L}{L} + \frac{\delta p_e + \delta p_a}{p_e + p_a} \quad (8.10)$$

$$\approx \frac{\delta m}{m} + \frac{\delta A}{A} + \frac{\delta \eta}{\eta} + \frac{\delta L}{L} + \frac{\delta p_e + \delta p_a}{p_e + p_a} \quad (8.11)$$

$$= 0,1 \% + 0,1 \% + 1,0 \% + 0,05 \% + 0,2 \% = 1,45 \% \quad . \quad (8.12)$$

Der relative Fehler bei der Permeabilitätsbestimmung beträgt also ca. 1,5 %. Die relativen Fehler bei der Zeit- sowie Dichtebestimmung mit dem Präzisionsdichtemessgerät sind vernachlässigbar klein ($< 0,001 \%$).

8.6 Versuchsaufbau der Permeabilitätsmessung bei 130°C

Um die speziellen Anforderungen zu erfüllen, die sich aus den Messungen mit NaCl-Lösung bei 130°C ergeben, wurde ein neuer Versuchsaufbau konzipiert und gebaut. Abbildung 8.6 zeigt das RI-Fließbild des Versuchsaufbaues. Die temperierte Versuchskammer mit den ausserhalb angebrachten Schleussen- und Spülbehältern ist in Abb. 8.6 zu sehen.

Um zu vermeiden, dass in der gesamten Anlage und der Probe der Dampfdruck des Strömungsfluid unterschritten wird und das Fluid zu sieden beginnt, kann nicht mehr wie bei den 90°C-Versuchen mit einem gegenüber der Atmosphäre offenem Fluidaustritt gearbeitet werden. Stattdessen muss in der gesamten Anlage ein Systemdruck von mindestens 4 bar gehalten werden. Aus diesem Grund sind sowohl die Messungen als auch die peripheren Arbeiten (Wiederbefüllen eines leeren Speichers, Ausschleusen des permeierten Fluids) während dieser Versuche deutlich aufwendiger als bei den Versuchen mit einer Versuchstemperatur von 90°C. Um Kristallisationsvorgänge zu vermeiden, die zum Verschließen von durchströmten Leitungen führen können, ist eine präzise, isotherme Versuchsführung notwendig. Desweiteren besitzen alle Salzlösung führenden Leitungen ausserhalb der Wärmehbox eine Begleitheizung, um dort ebenfalls Kristallisation zu verhindern.

Da die Salzlösung nur mit einer Temperatur von maximal 90°C bei Normaldruck in den Metallbalg als Förderelement gebracht werden kann und nach Aufheizen auf 130°C bezüglich der Temperatur untersättigt wäre, ist zwischen Blasenspeicher (B1) und Autoklav (B2) zur Aufsättigung zusätzlich ein Sättigungsreaktor (B1A - Laugenreaktor) vorgesehen. Im Sättigungsreaktor strömt die untersättigte Salzlösung von oben in die Salzschtüttung, die auf einer Sinterplatte gelagert ist und sättigt sich beim Durchgang langsam auf. Konstruktiv bedingt kann im laufenden Betrieb keine untersättigte Salzlösung aus dem Reaktor über den Bodenauslass austreten, da untersättigte Salzlösung im Gegensatz zur gesättigten Salzlösung eine niedrige Dichte besitzt und sich im oberen Teil des Reaktors sammelt. Die gesättigte Lösung hingegen sinkt schnell durch den Reaktor und wird über den Bodenauslass entnommen.

Für die Durchführung der Permeabilitätsmessungen wird der Probenkern in den Autoklaven (B2) eingebaut und der NaCl-Lösungsreaktor (B1A) mit NaCl gefüllt. Nach Anschluss aller Leitungen, sowie deren Prüfung auf Dichtheit wird die Versuchskammer verschlossen und auf die primäre Temperaturstufe von 90°C aufgeheizt. Nach Erreichen einer Temperaturkonstanz wird der Metallbalg mit bei 95°C gesättigter NaCl-Lösung befüllt und die Versuchskammer anschließend auf die zweite Temperaturstufe von 130°C aufgeheizt. Um eine hohe Temperaturkonstanz bzw. gleichmäßige Temperierung innerhalb der Versuchskammer oder deren Komponenten sicherzustellen, wird nach dem zweiten Aufheizen die Versuchstemperatur für drei Tage konstant gehalten. Zu Beginn der folgenden Messung wird die Probe im Autoklaven mit dem Überlagerungsdruck belastet.

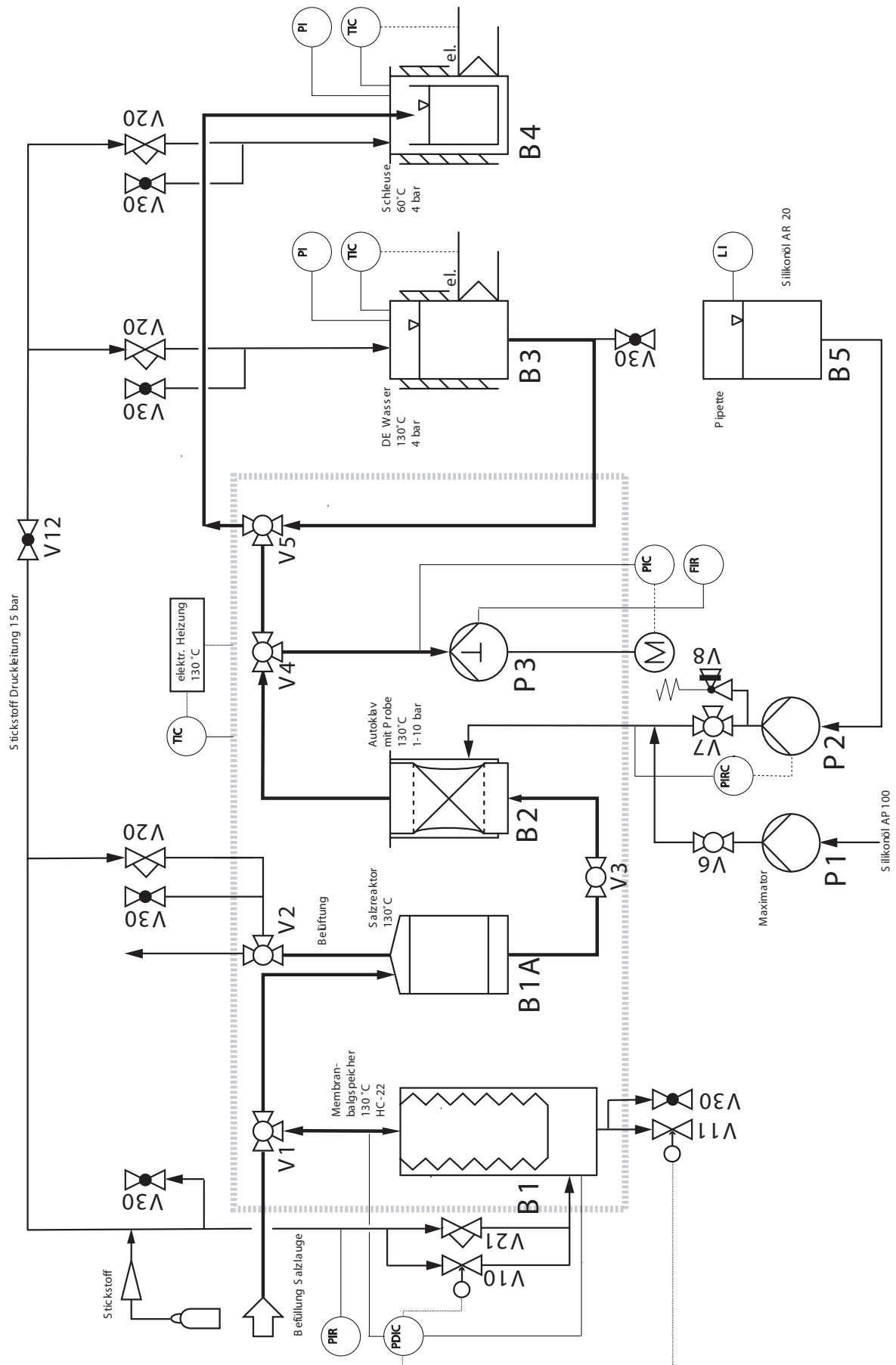


Abb. 8.6: RI-Fließbild des Versuchsaufbaues zur Permeabilitätsmessung mit NaCl-Lösung bei 130°C

Nachdem der gewünschte Probeneingangsdruck am Membranbalg (B1), und der Proben-
ausgangsdruck an der Hubkolbenpumpe (P3) eingestellt worden ist, kann mit der eigentli-
chen Permeabilitätsmessung begonnen werden. Ist die maximale Füllmenge (500 mL) des
Pumpenzylinder erreicht, muss die Salzlösung unter Systemdruck in den Behälter (B4)
ausgeschleusst werden. Die aus der Pumpe geförderte Salzlösung tritt dort in eine Wasser-
vorlage, die mit Stickstoff auf Systemdruck gehalten wird. Nachdem die Pumpe entleert
ist, wird der Zylinderraum mehrmals mit entmineralisiertem Wasser gefüllt, um evtl. aus-
gefällte Kristallite zu lösen.

Alle Komponenten wurden in der Anlage in der Versuchskammer so angeordnet, dass die
Länge aller NaCl-Lösung führenden Leitungen minimiert sind.

Teil III

Ergebnisse

Kapitel 9

Porenstruktur und Festkörpermatrix

In Durchströmungsversuchen von Modellsalzkerne mit Salzlösungen [3, 5, 6] wurde beobachtet, dass sich infolge einer Porositätsänderung die Permeabilität ändert. Diese Beobachtung ist auf eine Veränderung der Porenstruktur und Festkörpermatrix von Modellsalzkerne während des Durchströmens zurückzuführen. Deswegen wird mit Hilfe von verschiedenen Analysemethoden versucht, eine qualitative wie auch quantitative Beschreibung des Ausgangszustandes in den praeexperimentellen Proben und die Änderung bzw. den Endzustand in den postexperimentellen Proben zu charakterisieren.

Untersuchungsdimension	Porenstruktur		Kornstruktur
	Makroskopisch	Mikroskopisch	Mikroskopisch
Qualitativ	1. Porenstrukturnegativ <i>Methode:</i> Infusion von Epoxidharz in den Porenraum von prae- und postexp. Proben <i>Ziel:</i> Visualisierung des von außen zugänglichen Porenraums	3. Optische Untersuchungen <i>Methode:</i> Lichtmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen <i>Ziel:</i> Aussagen zur Beschaffenheit des Porenraums	5. Optische Untersuchungen <i>Methode:</i> Lichtmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen <i>Ziel:</i> Aussagen zur Beschaffenheit des Gefüges insbesondere der Körner
Quantitativ	2. Tränkungsmethode <i>Methode:</i> Tränkung des Porenraums von prae- und postexp. Proben mit Isooktan <i>Ziel:</i> Bestimmung der gesamten und zugänglichen Porosität	4. Quecksilberporosimetrie <i>Methode:</i> Sukzessive Befüllung von Poren mit Quecksilber <i>Ziel:</i> Messung der Porenradien, inneren Oberfläche und Porosität	6. Partikelanalyse <i>Methode:</i> Auszählung der Korndurchmesser von prae- und postexp. Proben <i>Ziel:</i> Aussage über die Veränderung der Korngrößen

Abb. 9.1: Systematik der Untersuchungen prae- und postexperimenteller Proben

In der Systematik der Analysemethoden (Abb. 9.1), die in dieser Arbeit angewendet wurden, wird zunächst zwischen Untersuchungen der Porenstruktur und der Kornstruktur als

Festkörpermatrix unterschieden. Da das Hauptinteresse in dieser Arbeit der Abhängigkeit der Permeabilität vom durchströmten Porenraum gilt, liegt der Schwerpunkt in der Untersuchung und Beschreibung der Porenstruktur. Die Kornstruktur wird zwar ebenfalls betrachtet, da aus ihr der Porenraum gebildet wird, ist aber nicht Hauptgegenstand der Untersuchungen zur Beschreibung der Durchströmung. Die experimentellen Analysen fokussieren deswegen auf die Porenstruktur.

Desweiteren wird zwischen makroskopischen und mikroskopischen Analysemethoden unterschieden, je nachdem, ob der gesamte Modellsalzkernel (makroskopisch) untersucht wird, oder -durch experimentelle Einschränkungen- nur ein Ausschnitt aus dem Salzkern. Der Begriff der qualitativen und quantitativen Untersuchung zeigt an, ob nur allgemeine Aussagen oder Messgrößen erhalten werden.

Gemäß Abb. 9.1 werden die Ergebnisse der Untersuchungsmethoden in der numerierten Reihenfolge (eins bis sechs) in den folgenden Kapiteln dargestellt und im letzten Kapitel dieses Abschnittes zu semiquantitativen Porenmodellen des prae- und postexperimentellen Zustandes zusammengefügt. Mit einer Vorstellung der Porenmodelle der Modellsalzkerne können dann die nachfolgenden Permeabilitätsuntersuchungen besser verstanden werden.

9.1 Porenstrukturnegativ

Um eine plastische Vorstellung vom Porenraum in Salzgrus zu erhalten, wurde farbloses Epoxidharz unter Vakuum in den Porenraum der Modellsalzkerne infundiert und nach Aushärten des Harzes die Steinsalzmatrix in Wasser gelöst. Das jetzt sichtbare Epoxidharzgerüst als Porenstrukturnegativ vermag den räumlichen Charakter des Porenraumes anschaulich wiederzugeben. In praeexperimentellen Proben fällt auf, dass sich der dreidimensionale Porenraum relativ homogen durch den gesamten Salzkern durchzieht, große Salzpartikel werden durch Poren umgeben (Abb. 9.2). Dieses gewonnene Bild stimmt mit der Modellvorstellung des Porenraumes aus lichtmikroskopischen Aufnahmen überein.

Das Porenstrukturnegativ postexperimenteller Proben fällt durch die ungleichmäßige Verteilung des Porenraumes auf (Abb. 9.3). In relativ großen Bereichen des Modellsalzkerneln ist kein Epoxidharz infundiert, d.h., dass große Bereiche der postexperimentellen Probe nicht mehr für Fluide leitend sind. Die übrigen Bereiche des Porenraumes weisen hingegen immer noch eine vernetzte Struktur auf.



Abb. 9.2: Porenstrukturnegativ einer praeexperimentellen Probe. Stark verzweigtes Porennetzwerk (Maßstab 5:1).



Abb. 9.3: Porenstrukturnegativ einer postexperimentellen Probe (A9/4b). Bereiche mit stark verzweigtem Porennetzwerk (Maßstab 2:1).

9.2 Tränkungsmethode: Makroskopische Porositätsänderung

Wie bereits in Kap. 5.1 dargestellt, unterscheidet man zwischen verschiedenen Porositätsarten. Die Gesamtporosität $\epsilon_{p,0}$ setzt sich aus verschiedenen Porositätsarten zusammen, wobei sich die für ein Strömungsfluid zugängliche Porosität ϵ_p aus der Summe aus Transportporosität $\epsilon_{p,tr}$ und Sackporosität ϵ_{Sack} zusammensetzt:

$$\epsilon_{p,0} = \epsilon_{p,tr} + \epsilon_{Sack} + \epsilon_{geschl} \quad \text{mit} \quad \epsilon_p = \epsilon_{p,tr} + \epsilon_{Sack} \quad (9.1)$$

Da bei den Durchströmungsversuchen (s.u.) die Modellsalzkerne kompaktieren und sich dadurch das Hohlraumvolumen verringern muss, stellt sich die Frage, inwieweit sich während des Durchströmens mit Lauge durch die Wechselwirkung der mechanischen, hydraulischen und thermischen Prozesse die Umstrukturierung im Gefüge ausprägt und es beispielsweise zu einer Verringerung des Anteils der Transportporosität an der Gesamtporosität kommt. Deswegen wurden die Gesamtporositäten und zugänglichen Porositäten von

- unveränderten (praeexperimentellen) Modellsalzkerne (Abb. 9.4)
- mit Stickstoff durchströmten Modellsalzkerne (Abb. 9.5)
- mit gesättigter Salzlösung durchströmten (postexperimentellen) Modellsalzkerne (Abb. 9.6)

gegenüber gestellt. Die Messwerte befinden sich in Anhang A.1 und A.2.

Die Gesamtporositäten wurden aus der Realdichte der porösen Probe und der Reindichte von A9-Steinsalzgrus berechnet und einer Fehlerbetrachtung unterzogen (Kap. 5.2); die zugänglichen Porositäten wurden durch Tränkung der Proben mit n-Oktan bestimmt.

Wie in Abb. 9.4 zu sehen ist, besteht bei den nicht durchströmten Proben nur ein geringer Unterschied zwischen Gesamt- und zugänglicher Porosität (Die zugängliche Porosität beträgt > 90 % der Gesamtporosität). Aber schon bei den über einen längeren Zeitraum mit trockenem Stickstoff durchströmten Proben (Kompaktionsversuche bei Raumtemperatur, Abb. 9.5) haben sich in der Porenstruktur Änderungen vollzogen, die eine Abnahme des Anteils der zugänglichen Porosität erkennen lassen. Anscheinend werden durch Kompaktion vorher zugängliche Porenräume irreversibel verschlossen.

Gravierend werden diese Unterschiede nach dem Durchströmen mit Salzlauge (Abb. 9.6). Hier beträgt der Anteil der zugänglichen an der Gesamtporosität im Mittel lediglich noch 30 %. Anscheinend wird der Mechanismus des irreversiblen Verschließens von Poren durch die Anwesenheit von Salzlösung verstärkt.

Als Fehlerquelle bei der Bestimmung der zugänglichen Porositäten muss in Erwägung gezogen werden, dass sich nach der Durchströmung noch Salzlauge in den Poren befindet.

Zwar werden vor der eigentlichen Bestimmung der zugänglichen Porosität durch die Tränkungsmethode die flüssigkeitsgefüllten Poren mit einer Stickstoffdurchströmung entleert, in Sackporen kann sich aber dennoch Salzlösung befinden. Durch Trocknung der Salzkerne im Vakuum verdampft das Wasser und Salz kristallisiert aus, wodurch (Sack)Poren geschlossen und nicht mehr als zugängliche Porosität gemessen werden könnten. Da sich der Anteil der zugänglichen Porosität an der gesamten auch bei den Durchströmungsversuchen mit Stickstoff ebenfalls deutlich verringerte, kann der Anteil des beschriebenen Fehlers durch auskristallisiertes Salz nicht sehr hoch sein: es wird dasselbe Verhalten bei verschiedenen durchströmenden Medien beobachtet.

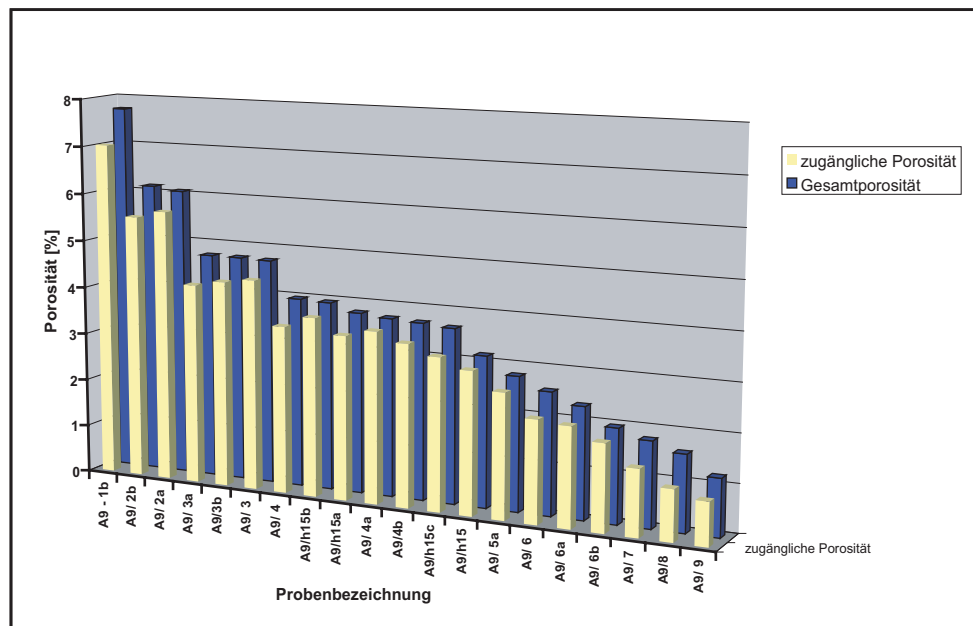


Abb. 9.4: Gesamte und zugängliche Porosität vor dem Durchströmen mit Salzlauge [6]

Um die experimentell bestimmten Änderungen der makroskopische Größe „Porosität“ bei den Durchströmungsversuchen in ihrer detaillierten Ursache zu verstehen, wurden weitere mikroskopische Untersuchungen der Porenstruktur und des Korngefüges durchgeführt (Mikroskopische und quecksilberporosimetrische Methoden).

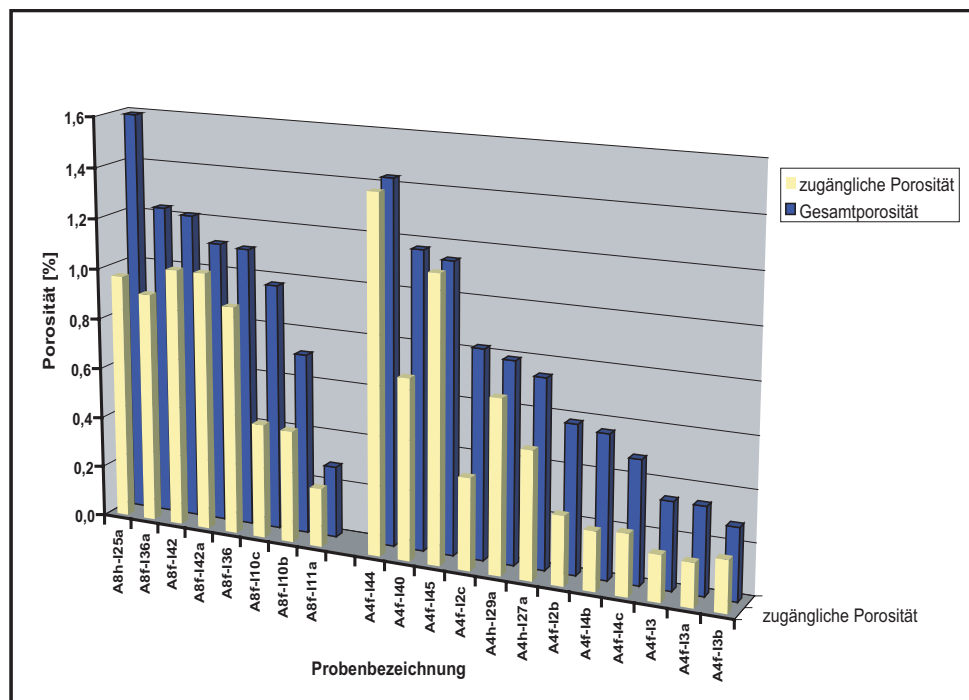


Abb. 9.5: Gesamte und zugängliche Porosität nach dem Durchströmen mit Stickstoff [6, 4]

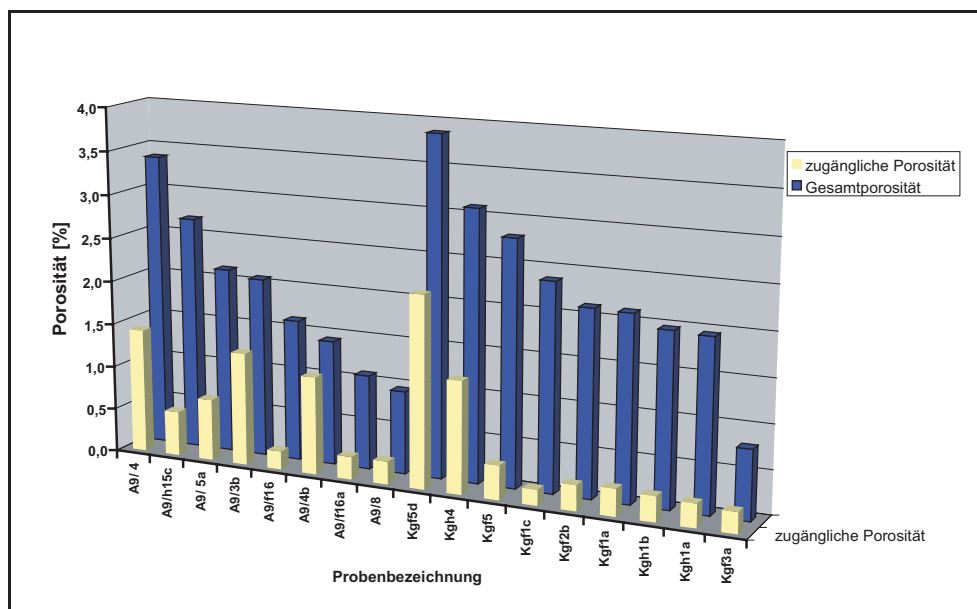


Abb. 9.6: Gesamte und zugängliche Porosität nach dem Durchströmen mit Salzlauge [6]

9.3 Optische Untersuchungen der Porenstruktur

9.3.1 Untersuchungen praeexperimenteller Proben

Die durch das Pressen des Salzgruses zu einem Probenkörper verursachten plastischen Verformungen und Risse innerhalb der Kornmatrix haben einen erheblichen Einfluss auf das Verhalten des Probenkörpers während eines Permeationsversuches.

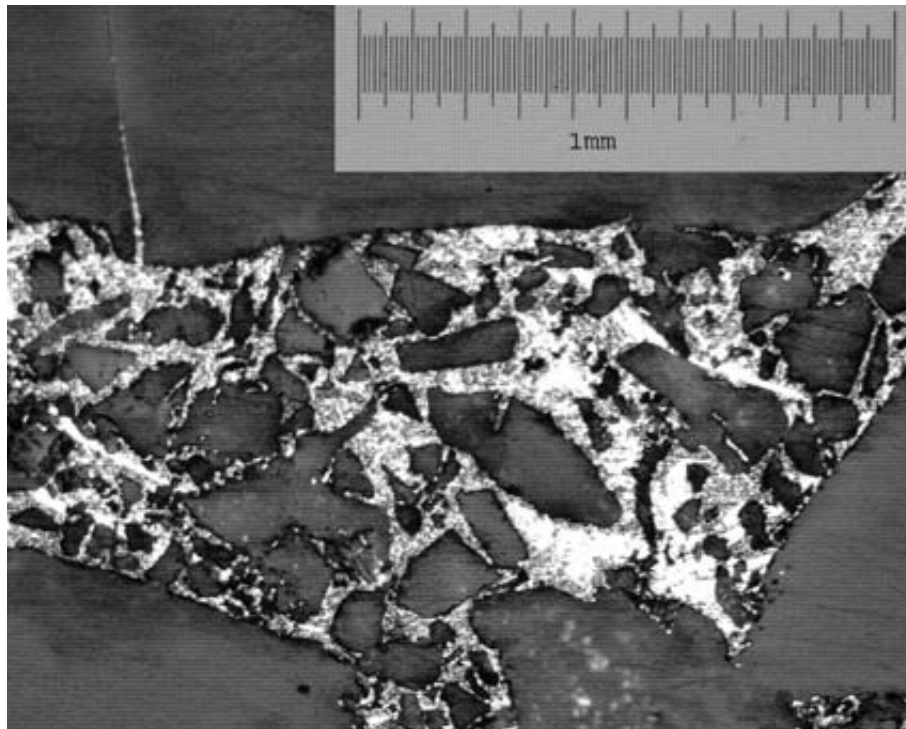


Abb. 9.7: Feinkornanteil zwischen Grenzflächen großer Körner in einer praeexp. Probe [49]

Hohe Spannungen innerhalb der Körner, die durch Verfestigung bzw. Aufstauen von Stufenversetzungen an Korngrenzen „gespeichert“ sind, bedeuten ein hohes Energiepotential (chemisches Potential) des Systems und bedingen Drucklösung durch Um- und Rekristallisation (Kap. 3.4.2). Die auftretenden Risse und Spalten bilden zusätzliche Durchströmungsmöglichkeiten für die Salzlauge, neben der Umströmung der Partikel.

Es ist in Abb. 9.7 zu erkennen, dass der Porenraum durch den Feinkornanteil des Steinsalzes, der sich zwischen den Grobkörnern befindet, stark beeinflusst wird. Man kann als „makroskopischen“ Porenraum das durch die Grenzflächen der groben Körner begrenzte Gebiet definieren, während der Feinkornanteil den „mikroskopischen Porenraum“ mit effektiven Porenradien, Konstriktivitäten etc. bestimmt. Im Hinblick einer strömungsmechanischen Betrachtung kann das System mit einer Umströmung von Steinsalzgrus-Partikel durch Spalten und Risse in zwei Größenskalen charakterisiert werden: in einem makroskopischen Porenraum mit Umströmung großer ($> 100 \mu\text{m}$) Partikeln und einem mikroskopischer

Porenraum mit Umströmung kleiner Partikeln ($< 100 \mu\text{m}$), die sich im makroskopischen Porenraum befinden (Kap.7.3).

9.3.2 Untersuchungen postexperimenteller Proben

Porenraum A9-Salz Die optische Analyse des Porenraums der praeexperimentellen Proben gestaltet sich im Gegensatz zur den postexperimentellen schwieriger. Infolge der Durchströmung des Salzkörpers mit Salzlauge unter äusserer mechanischer Belastung hat sich die Porosität auf 0,7 % verringert. Das bedeutet, dass der Porenraum stark reduziert ist.

Der Porenraum, der in der Probe A9-4b noch vorhanden ist, wird fast ausschließlich durch die Spalten und Kanäle an den Grenzflächen der vorhandenen Körner gebildet (Abb. 9.8).

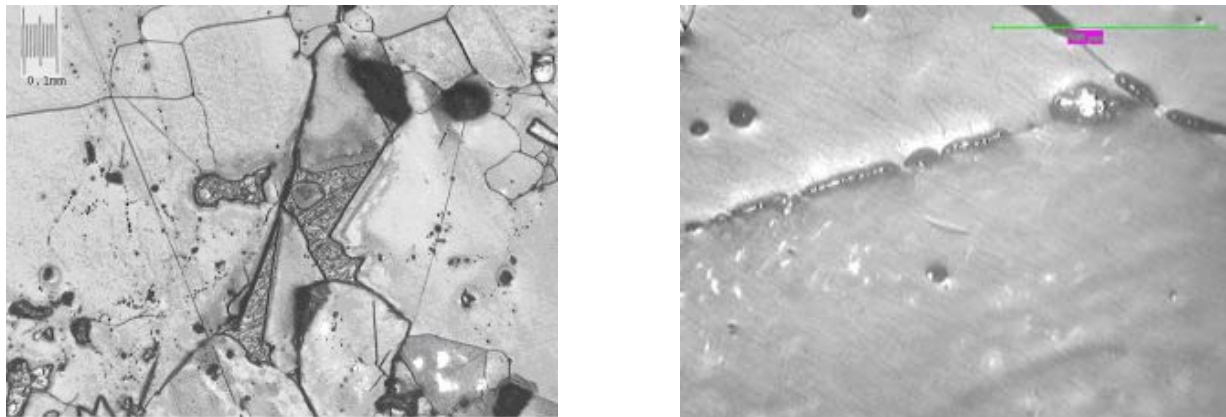


Abb. 9.8: links: Postexperimentelle Probe eingebettet in Woodschem Metall, Ausbildung relativ großer Kanäle, die durch definierte Korngrenzen gebildet werden; rechts: Der interkristalline Porenraum besteht aus breiten Kanälen, die senkrecht zur Bildebene verlaufen [49].

Einen dreidimensionalen Eindruck des wirklich existierenden Porenraums gibt Abb. 9.9 durch Tiefenfokussierung einer Korngrenze im Hellfeld wieder. Diese Probe wurde mit Woodschem Metall infundiert, die hellen Bereiche der Inselstruktur sind mit dem Metall gefüllt und stellen also den von aussen zugänglichen Porenraum dar.

Es ist zu sehen, dass sich ein Teil des Porenraums entlang von bzw. in Korngrenzflächen ausbildet. Im Gegensatz zur Annahme, dass der Porenraum nur aus Spalten zwischen Korngrenzflächen konstanter Dicke besteht, ist hier zu sehen, dass sich eine Art Inselstruktur [44] ausbildet. Geometrische Ausmessungen der Kanäle ergaben, dass sich die Kanalbreite im Bereich von 1- 10 μm bewegt. Der Grund für die Ausprägung dieser Struktur ist in der Spannungskonzentration in der Grenzfläche zu suchen, die durch die mechanische Druckbeanspruchung verursacht wird. In der Grenzfläche bildet sich ein hohes chemisches Potential aus und es findet Drucklösung statt. Vereinzelt sind auch noch Porenräume zu erkennen, die in ihrer Gestalt dem Porenraum der praeexperimentellen Probe ähneln und deren Porendurchmesser sich im Bereich von 100 μm bewegen (Abb.9.8).

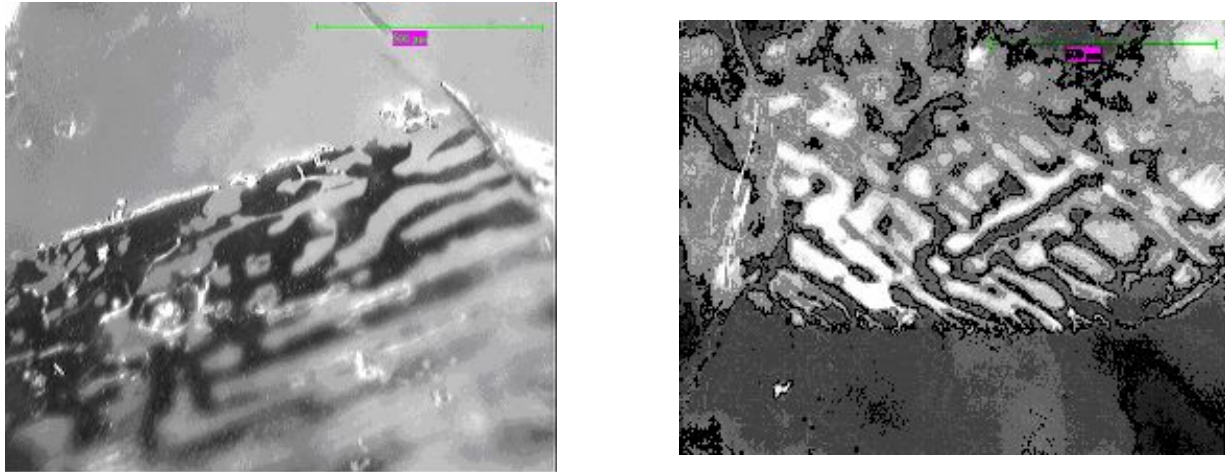


Abb. 9.9: Tiefenfokussierte Aufnahme des interkristallinen Porenraumes, Inselbildung

Ausserdem kann Fluidtransport auch noch durch „Zwickel“ entlang der Korngrenzen von Körnern erfolgen (Abb. 9.10).

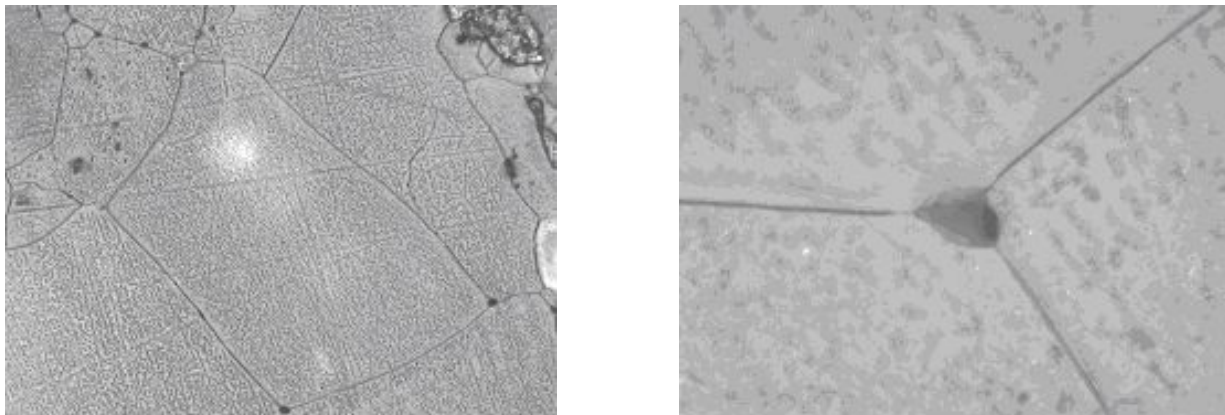


Abb. 9.10: Fluidtransport durch Zwickel an den Korngrenzen von Salzkristalliten [49]

Porenraum A4-Salz Abb. 9.11 zeigt das rekristallisierte, polykristalline Gefüge einer A4-Salzprobe (Probe A4/4). Die Hauptwegsamkeiten werden ausschließlich durch Kristallgrenzen (interkristalline Risse) gebildet. Man erkennt Wegsamkeiten mit Spaltweiten zwischen 2 und 10 μm parallel sowie senkrecht (als Löcher) zur Beobachtungsebene. Diese Wegsamkeiten bilden insgesamt ein interkristallines Kluftnetzwerk aus. Daneben können wenige, ausgezeichnete große Poren mit einem Durchmesser von ca. 100 μm beobachtet werden, die sich zu Hauptströmungsporen herausgebildet haben (linkes Bild in Abb. 9.11).

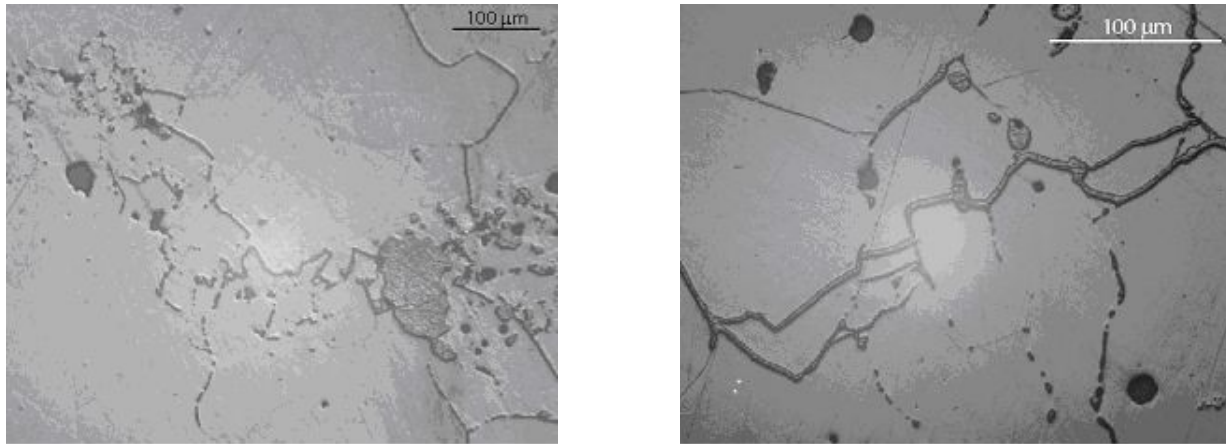


Abb. 9.11: Interkristalline Wegsamkeiten (Poren und Spalten) in der rekristallisierten Probe

9.3.3 REM-Untersuchungen

Zur Morphologieuntersuchung der Steinsalzgrus-Kristalle postexperimenteller Proben wurden rasterelektronische Aufnahmen (REM) mit dem Mikroskop JSM-6400 der Fa. JEOL gemacht. Die Proben postexperimenteller Aggregate wurden präpariert, indem sie mit Nadeln unter dem Binokular-Mikroskop aufgebrochen und die Bruchflächen unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht wurden.

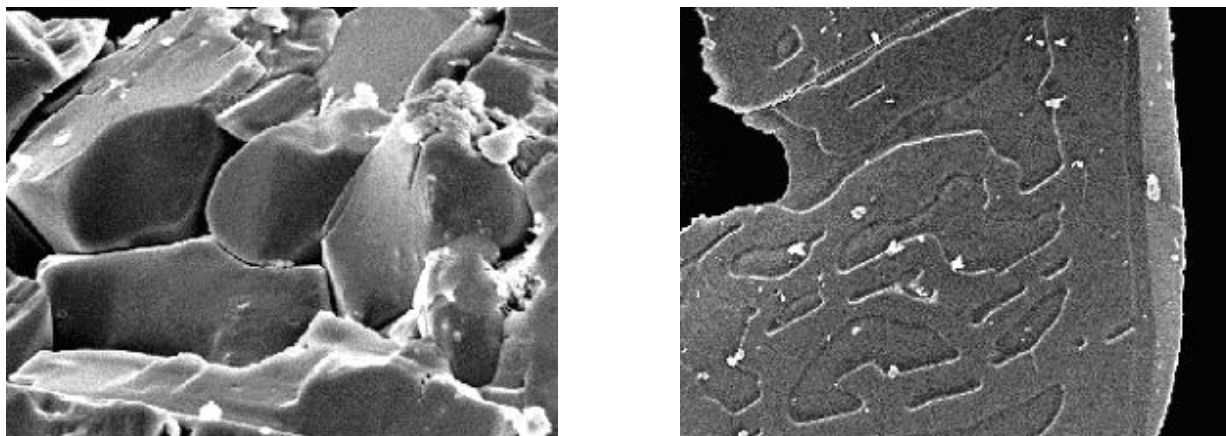


Abb. 9.12: Links: Gefügestruktur einer postexperimenteller Probe (A9/4b); rechts: Grenzflächenstruktur eines Kristallits.

Das Gefügebild zeigt eine kristallisierte Struktur aus Kristallit-Polyedern, die sowohl idiomorphe wie auch xenomorphe Kristallflächen besitzen, sowie einige muschelartig gebrochene Flächen. Die xenomorphen Kristallflächen entstammen dem Umstand, dass die Kristallite zwar durch Kristallisation versuchen, durch die Ausbildung niedrig indizierter Flächen

einen energetisch günstigen Zustand zu erreichen, sie aber durch das vorgegebene räumliche Gefüge in der Ausbildung dieser Flächen eingeschränkt sind. Durch die Anwesenheit von Salzlösung in Hohlräumen können einige Kristallite auch idiomorphe Flächen ausprägen, d.h. Kristallflächen mit der gewohnten Eigengestalt wachsen lassen.

Interessant ist die Struktur der Grenzflächenschicht zwischen Kristallite in Anwesenheit von Salzlauge. Diese Struktur lässt sich als „Inselstruktur“ [44] beschreiben wie auch schon in den lichtmikroskopischen Aufnahmen beobachtet werden konnte (Abb. 9.9).

9.4 Quecksilberporosimetrische Untersuchungen

9.4.1 Durchführung der Messungen

Die Proben wurden vor der Hg-porosimetrischen Untersuchung bei 60°C und einem Druck von 0,1 mbar mindestens 24 h in einem mit Stickstoff (Stickstoff 5.0, $H_2O < 3$ ppm) spülbaren Vakuumtrockenschrank getrocknet, um adsorbierte Wasserfeuchte zu reduzieren. Wasserfeuchte, poröse Salzproben können bei den hohen Gerätedrücken (bis 100 MPa) durch ihre viskoplastische Materialeigenschaft zu kriechen beginnen, wodurch Messwerte verfälscht würden.

Die aus Permeationsversuchen erhaltenen Salzkerne, die mit Lauge gesättigt sind, werden zunächst mit Stickstoff durchströmt, um leicht austragbare Lauge weitestgehend zu entfernen. Es kann jedoch eine Restsättigung der Kerne mit Lauge in einem Bereich von ca. 20 % Volumenprozent [71] verbleiben. Durch den nachfolgenden Trocknungsprozess kann sichergestellt werden, dass Wasser vollständig verdampft wird. Eine Auskristallisation von Salzfraktionen durch die Verdampfung des Wassers muss jedoch bei der Auswertung der Ergebnisse mitberücksichtigt werden, da das kristallisierende Salz vorhandene Porenräume verengt. Die so getrockneten Proben wurden bis zur Untersuchung in Behältern mit Molekularsieb (10Å) als Wasseradsorbens aufbewahrt, um die Proben trocken zu halten.

Es wurden drei praeexperimentelle und sechs postexperimentelle Proben mit den Eigenschaften aus Tab. 9.1 untersucht. Die Gesamtporosität wurde dabei nach dem pyknometrischen Verfahren, die zugängliche Porosität mit dem Tränkungsverfahren bestimmt. Bei der Bestimmung der stoffspezifischen Permeabilitäten k wurde ausser der Probe A9/3 mit dem versuchsspezifischen Medium durchströmt (siehe Spalte „Beschreibung“), die Bestimmung der absoluten Permeabilität erfolgte mit Stickstoff 5.0 als durchströmendes Medium.

Die Messung praeexperimenteller Proben dient zur Bildung einer Referenz-Messwertmenge, zu der die Messwerte der postexperimentellen Proben dann in Beziehung gesetzt werden können. Für die Messungen wurde ein Quecksilberporosimeter (Poresizer 5820) der Firma Micromeritics mit einem Niederdruck- (0,01 mbar – 1000 mbar) und einem Hochdruckteil (1 bar – 2000 bar) verwendet. Da gerätetechnisch bedingt das maximale Probenvolumen 5 cm³ betrug, wurden je Probenkern (Volumen eines Probenkerns V_{Probe} ca. 620 cm³) mindestens fünf Einzelproben an unterschiedlichen Stellen des Kerns durch Sägen entnommen, um eine repräsentative Aussage der Porenverteilung des Gesamtkernes zu erhalten. Geräte- und probenspezifische Besonderheiten wie nicht mit Quecksilber befüllte Randbereiche zwischen Probe und Penetrometerwand bedingten eine sinnvolle und aussagekräftige Bestimmung des Porenspektrums nur zwischen 200 µm und 0,01 µm. Druckabhängige Einflussfaktoren [72] wie die Kompressibilität des Quecksilbers, der Probe und der Messapparatur wurden durch Leermessungen ohne Probe und mit einem nicht-porösen NaCl-Einkristall quantifiziert und in der Auswertung mitberücksichtigt.

Probe	Beschr.	Gesamtpor. [%]	Zugängl. Por. [%]	Permeabilität [m ²]
Praexp.				
A9/1b		7,7	7,0	$k_{abs,N_2} = 3 \cdot 10^{-14}$
A9/6b		2,0	1,8	$k_{abs,N_2} = 1 \cdot 10^{-16}$
A9/9		1,2	0,9	$k_{abs,N_2} = 1 \cdot 10^{-17}$
Postexp.				
A4/4	Laugenversuch	4,9	3,3	$k = 1 \cdot 10^{-19}$
A9/3	i-Oktanversuch	4,5	4,5	$k = 3 \cdot 10^{-15}$
A9/3b	Laugenversuch	2,1	1,3	$k = 9 \cdot 10^{-18}$
A9/4	Laugenversuch	3,4	1,4	$k = 9 \cdot 10^{-19}$
A9/4b	Laugenversuch	1,3	1,1	$k = 7 \cdot 10^{-20}$
A9/5a	Laugenversuch	2,1	0,7	$k = 5 \cdot 10^{-20}$

Tab. 9.1: Eigenschaftstabelle der Hg-porosimetrisch untersuchten Salzgrusproben

9.4.2 Messwerte

Die Messwerte der praexperimentellen und der postexperimentellen Proben bei den Hg-porosimetrischen Untersuchungen werden in der Tab. 9.2 und Tab. 9.3 aufgelistet.

Praexperimentelle Proben Wie in Kap. 7.4 beschrieben werden die Probekörper durch Pressen des Salzgruses zu einem Modellsalz kern hergestellt. Je höher die Pressdrücke, desto höher der Kompaktionsgrad und geringer die Gesamtporosität (Tab. 9.2).

Man erkennt aus den Hg-porosimetrischen Untersuchungen, dass mit abnehmender (zugänglichen) Porosität die Rohdichte (Gesamtdichte) ansteigt. Dieses Verhalten begründet sich durch die Herstellungsweise der Salzkerne: erniedrigte Porositäten werden durch höhere Pressdrücke zustande gebracht. Durch diese erhöhte Kompaktierung wird der Salz kern dichter.

Die Skelettdichte erhöht sich ebenfalls und nähert sich der reinen (nichtporösen) Festkörperdichte von Steinsalz ($\rho_{Steinsalz} = 2,194 \text{ g/cm}^3$) an. Die Skelettdichte wird bestimmt, indem die Dichte des von Quecksilber nicht durchdringenden, aber umhüllenden Festkörpers errechnet wird (siehe Kap. 7.2). Durch die höheren Pressdrücke entstehen wahrscheinlich zusätzliche Wegsamkeiten z.B. durch intragranulare Risse, wodurch Quecksilber im Grunde in jeden möglichen Hohlraum eindringen kann und der von Quecksilber umgebene restliche Raum nicht-porösen Charakter besitzt. Diese Vermutung der Erzeugung von Risse kann durch den Trend einer Erhöhung der Porenoberfläche (siehe Tabelle) gestützt werden.

Praexp. Proben	A9/1b		A9/6b		A9/9	
	Mittelwert	Std.Abw. σ	Mittelwert	Std.Abw. σ	Mittelwert	Std.Abw. σ
Ges. Porenob. $[\frac{\text{m}^2}{\text{g}}]$	0,010	$\pm 0,003$	0,025	$\pm 0,0006$	0,026	$\pm 0,007$
Zugängl. Porosität [%]	4,93	$\pm 1,27$	1,79	$\pm 0,44$	0,97	$\pm 0,21$
Rohdichte $[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}]$	2,0189	$\pm 0,0154$	2,1369	$\pm 0,0071$	2,1738	$\pm 0,0563$
Skelettdichte $[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}]$	2,1238	$\pm 0,0299$	2,1758	$\pm 0,0073$	2,1950	$\pm 0,0556$
Hydr. Porendurchm. $[\mu\text{m}]$	10,08	$\pm 1,20$	1,41	$\pm 0,50$	0,73	$\pm 0,20$
Median Porendurchm. $[\mu\text{m}]$	13,28	$\pm 1,30$	2,46	$\pm 0,71$	1,08	$\pm 0,25$

Tab. 9.2: Hg-porosimetrische Messwerte praexperimenteller A9-Salzgrus-Proben

Postexp. Proben	A9/4b		A9/3 (Isooktan)	A9/3b	A9/4	A9/5a
	Mittelwert	Std.Abw. σ	Messwert	Messwert	Messwert	Messwert
Ges. Porenob. $[\frac{\text{m}^2}{\text{g}}]$	0,018	$\pm 0,008$	0,013	0,016	0,039	0,031
Zugängl. Porosität [%]	1,00	$\pm 0,11$	3,17	0,56	2,02	0,91
Rohdichte $[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}]$	2,2067	$\pm 0,1126$	2,0917	2,1694	2,1189	2,1455
Skelettdichte $[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}]$	2,2067	$\pm 0,1126$	2,0917	2,1815	2,1626	2,1653
Hydr. Porendurchm. $[\mu\text{m}]$	1,67	$\pm 0,11$	4,62	0,65	0,97	0,55
Median Porendurchm. $[\mu\text{m}]$	5,10	$\pm 0,45$	4,79	1,89	1,94	1,00

Tab. 9.3: Hg-porosimetrische Messwerte postexperimenteller A9-Salzgrus-Proben

Postexp. Proben	A4/4	
	Mittelwert	Std.Abw. σ
Ges. Porenob. $[\frac{\text{m}^2}{\text{g}}]$	0,022	$\pm 0,0008$
Zugängl. Porosität [%]	3,06	$\pm 0,95$
Rohdichte $[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}]$	2,0688	$\pm 0,0405$
Skelettdichte $[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}]$	2,0688	$\pm 0,0405$
Hydr. Porendurchm. $[\mu\text{m}]$	30,00	$\pm 12,52$
Median Porendurchm. $[\mu\text{m}]$	20,11	$\pm 3,48$

Tab. 9.4: Hg-porosimetrische Messwerte einer postexperimentellen A4-Salzgrus-Probe

Sowohl der hydraulische, wie auch der volumenbezogene Median des Porendurchmessers, besitzen denselben abnehmenden Trend. Dieses Verhalten kann durch verstärktes Zusammenrücken der Kornpartikel durch erhöhte Kompaktierung und die damit verbundene Verengung von interpartikularem Porenraum interpretiert werden.

Da der reziproke Wert des hydraulischen Durchmessers das Verhältnis von Porenoberfläche zu Porenvolumen (Kap. 5.3.2) bestimmt, beschreibt das abnehmende Verhalten des hydraulischen Durchmessers mit der Porosität eine relative Erhöhung des Oberfläche/Volumen-Verhältnis der Poren. Erklärbar ist dieses Verhalten auf zweierlei Weisen. Zum einen erhöht sich das Oberfläche/Volumen-Verhältnis eines geometrischen Körpers wie beispielsweise einer Kugel natürlicherweise mit kleiner werdenden Größe. Deswegen besitzen kleine Poren, die als zylinderförmige Körper modelliert werden, ein hohes Verhältnis. Zum anderen kann eine Veränderung der charakteristischen Porenstruktur durch z.B. eine Erhöhung der Tortuosität oder eine Erhöhung der Anzahl der Wegsamkeiten durch Rissneubildung ebenfalls das Oberfläche/Volumen-Verhältnis erhöhen.

Postexperimentelle Proben Zur Interpretation und Charakterisierung der postexperimentellen Werte (Tab. 9.3) müssen sie in Verhältnis zu den praeexperimentellen Werten gesetzt werden. Dazu werden die hydraulischen Durchmesser der untersuchten praeexperimentellen Proben in Abb. 9.13 aufgetragen; als Größe, die eine Probe auf der Ordinate charakterisiert, ist die Rohdichte gewählt. Bei halblogarithmischer Auftragung kann ein linearer Zusammenhang festgestellt werden. Die regressierte Gerade dient als Interpolationsgerade dazu, den Anfangszustand der postexperimentellen Proben in dieser Darstellung zu bestimmen. Nötig ist dieses Verfahren, da die Hg-Porosimetrie eine „nicht-zerstörungsfreie“ Methode ist, d.h., es können nicht ein- und dieselben Proben prae- und postexperimentell untersucht werden.

Die postexperimentelle Probe A9/3, die mit Isooktan unter isostatischer Druckbelastung durchströmt worden ist, fällt annähernd in diesen Bereich praeexperimentellen Verhaltens und wird bei der Regression den praeexperimentellen Proben zugerechnet. Dies ist insofern plausibel, als die Probe während der Durchströmung und Kompaktion mit sukzessiven Überlagerungsdrücken von 2 MPa und 4 MPa über einer Zeitdauer von 1300 h eine vernachlässigbar kleine Volumenverringerung erfahren hatte (die Gesamtporosität betrug nach 1300 h ca. 3 % der Ausgangs-Gesamtporosität). Dieser Versuch der Durchströmung mit einem inerten Fluid diente dem Nachweis, dass Drucklösung und Rekristallisation nur mit einem Fluid, das chemisch mit der Festkörpermatrix wechselwirkt, stattfinden kann und die bei Salzgrus beobachtbare Kompaktion nicht durch die Beeinflussung des Reibungsgleiten durch Kompensation der Normalenkräfte verursacht ist (Kap. 2.3.3). Dieses Verhalten unterscheidet sich von den Versuchen mit Salzlauge, da hier eine erhebliche Reduzierung des gesamten Porenraumes möglich sind. Das bedeutet, dass sich die Porenstruktur-Charakteristik bei Probe A9/3 im Grunde nur unwesentlich während des Kompaktions-Versuches verändert hat.

In Abb. 9.13 werden nun die Werte der postexperimentellen Proben aus Tab. 9.4 eingezeichnet. Dabei werden „Veränderungspfade“, die senkrecht aufeinander stehen (gestrichelte

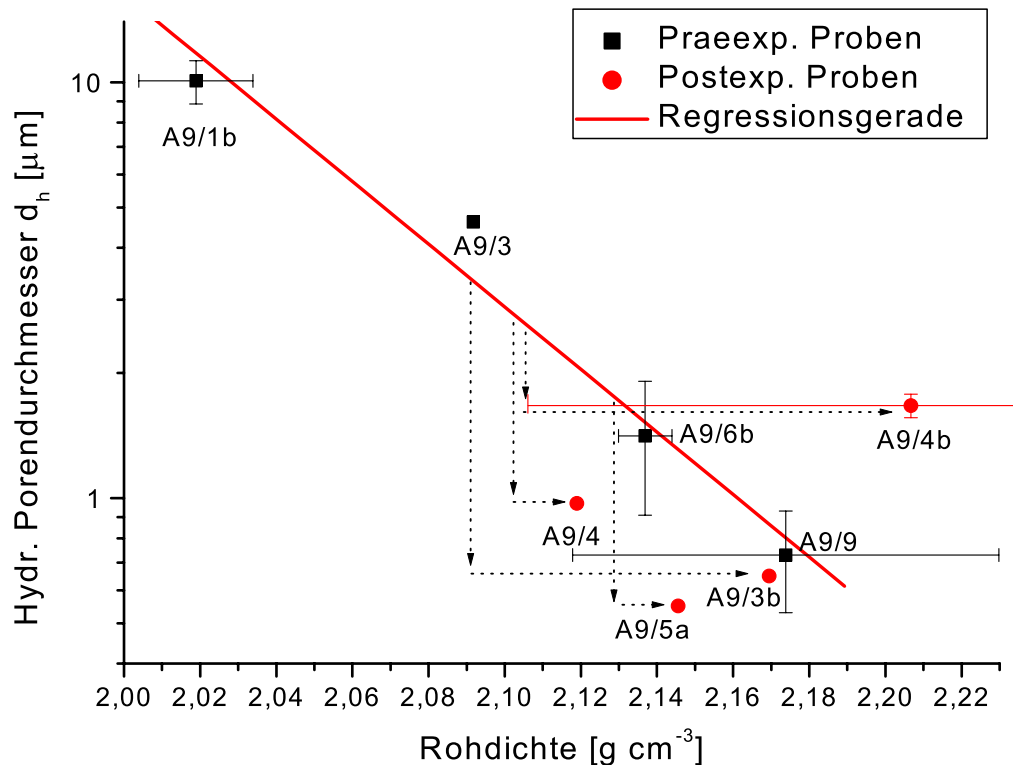


Abb. 9.13: Entwicklung von hydraulischem Porendurchmesser und Rohdichte von prae- und postexperimentellen Proben. Fehlerbalken kennzeichnen die Standardabweichung $\pm \sigma$.

Pfeile), von der Interpolationsgerade zu den postexperimentellen Messwerten konstruiert. Auf diese Weise kann verdeutlicht werden, dass sich bei der Durchströmung und Kompaktion der Modellsalzkerne sowohl der hydraulische Durchmesser wie auch die Rohdichte ändert. Das ist keine triviale Feststellung, da es durchaus denkbar ist, dass sich an Orten hoher Spannungskonzentration durch Auflösung bevorzugt Strömungskanäle mit großen Querschnitten bilden. Ferner ist es denkbar, dass sich der Feinkornanteil wegen des größenabhängigen Lösungsgleichgewichts (Kap. 3.3.2) bevorzugt löst, wodurch Kavitäten mit größeren Durchmessern entstünden.

Das Absinken des hydraulischen Durchmessers bei Durchströmen mit Salzlauge läßt sich wie im vorigen Abschnitt als Erhöhung des Oberfläche/Volumen-Verhältnis diskutieren. Bei den postexperimentellen Proben findet sich demzufolge ein wesentlich höheres Oberfläche/Volumen-Verhältnis als bei vergleichbaren praeexperimentellen Proben. Das ist wahrscheinlich hauptsächlich auf die inhärente Vergrößerung dieses Verhältnis bei Verkleinerung der Porengröße zurückzuführen.

Interessant ist das Verhalten der spezifischen Oberfläche der prae- und postexperimentellen

Proben. Die spezifische Oberfläche gibt die Oberfläche auf die Probenmasse bezogen an. In Abb. 9.14 sind die praexperimentellen Proben mit einer Regressionsgeraden als Interpolationgeraden und die postexperimentellen Proben eingezeichnet.

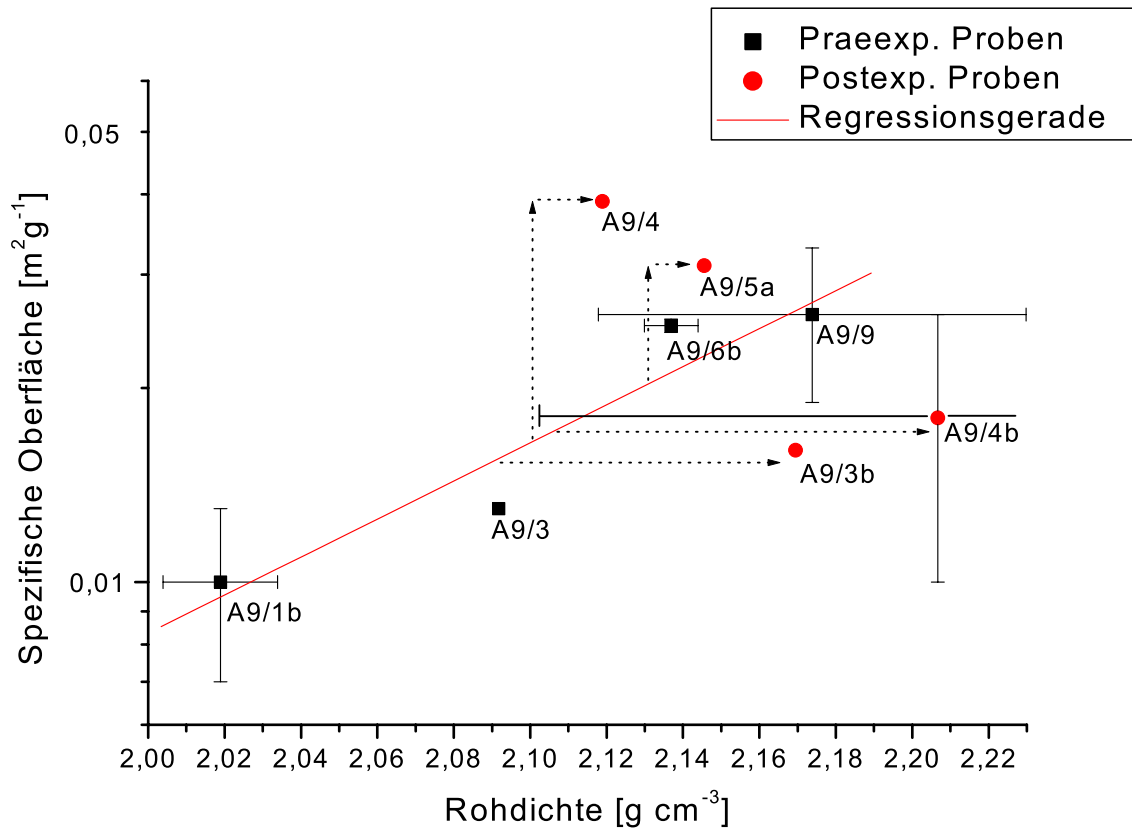


Abb. 9.14: Entwicklung von spezifischer Oberfläche und Rohdichte von prae- und postexperimentellen Proben. Fehlerbalken kennzeichnen die Standardabweichung $\pm \sigma$.

Es fällt auf, dass sich bei einem Teil der Proben die spezifische Oberfläche (A9/4 und A9/5a) vergrößert, bei dem anderen Teil der Proben verändert sich die Oberfläche nicht, bzw. vergrößert sich nur geringfügig (A9/3b und A9/4b).

Eigentlich kommt es während der Rekristallisation des Korngefüges zu Kornvergrößerung und Verschließen interkristalliner Porenräume und unter Einwirkung des Überlagerungsdruckes zum Verschließen vieler Poren durch Kriechen. Ferner kristallisieren durch „Selbstheilung“ intra- und transkristalline Risse zu. Durch diese Prozesse sollte sich die Porenoberfläche minimieren. Eine Verringerung der Porenoberfläche durch Umkristallisation in Sinne einer Ostwald-Reifung (siehe Kap. 3.3.2) ist ebenfalls in Betracht zu ziehen, wobei die treibende thermodynamische Kraft der Verringerung der Oberfläche und damit der gesamten freien Enthalpie diesen Prozess freiwillig ablaufen lässt.

Anscheinend findet eine Minimierung der (absoluten) Probenoberfläche während der Kristallisation nicht statt. Zum einen könnte als systematischer Fehler in Betracht kommen,

dass die Proben teilweise mit nicht gesättigter Salzlösung durchströmt wurden und sich durch Aufsättigung der Salzlösung Teile der Probenoberfläche aufgelöst haben. Bei Ausschluss dieses Fehlers könnte dieses Phänomen dadurch zu erklären sein, dass sich zu Beginn der Versuche im Korngefüge sowohl hoch- wie auch niedrigerenergetische Kristallflächen (hoch- und niedrigindizierte Flächen) befunden haben. Da sich die Kristalle in einem Gefüge befinden und somit bei einer Kristallisation geometrisch beschränkt sind, können sich die hochenergetischen Flächen durch Kristallisation nicht gleichzeitig in niedrigerenergetische umwandeln mit der kleinst möglichen Oberfläche. Vielmehr kann es zu einer Facettierung kommen, d.h., hochenergetische Flächen rekristallisieren durch Bildung von niedrigerenergetischen Flächen auf der Oberfläche der ursprünglichen Kristallage. Dabei kommt es zur einer Oberflächenvergrößerung. Insgesamt wiegt aber die Reduzierung der gesamten Oberflächenenergie durch Rekristallisation in niedrigerenergetische Flächen mehr auf als die gleichzeitige Oberflächenvergrößerung. Facettierungsphänomene sind bei [38] beschrieben.

9.4.3 Bestimmung des Transportwiderstandes

Durch die Bestimmung des hydraulischen Durchmessers kann mit den Informationen zur Permeabilität und zugänglichen Porosität der untersuchten Proben der Transportwiderstand berechnet werden. Der Transportwiderstand μ_p setzt sich aus der Tortuosität μ_L^2 und dem Formfaktor μ_F zusammen. Gl. 6.14 wird nach μ_p umgestellt:

$$\mu_p = \mu_L^2 \mu_F = \frac{d_h^2 \epsilon_p}{32 k} \quad (9.2)$$

und die errechneten Werte in Tab. 9.5 dokumentiert. Es fällt auf, dass die praeexperimentellen Proben relativ niedrige Geometriefaktoren besitzen, die mit den Ergebnissen von [71] relativ gut übereinstimmen ($4 \leq \mu_p \leq 11$). Die postexperimentellen Proben weisen allerdings teilweise sehr hohe, abnormale Geometriefaktoren auf. Da sich Gl. 9.2 aus der vollständigen Durchströmung eines porösen Mediums abgeleitet wurde, kann vermutet werden, dass nur ein Bruchteil der zugänglichen Porosität tatsächlich zur Leitfähigkeit beiträgt. Die Permeabilität muss daher auf eine sehr viel kleinere Transportporosität bezogen werden, wodurch sich auch die Geometriefaktoren verkleinern.

9.4.4 Summenkurven - Intrusion und Extrusion

Es wurden Intrusionskurven und Extrusionskurven aufgenommen. Bei der Extrusion wird die unter hohen Druck mit Quecksilber gesättigte Probe sukzessive entlastet und das Volumen des ausströmenden Quecksilbers bestimmt. Auf diese Weise lässt sich qualitativ abschätzen, welche Porencharakteristik die Probe besitzt.

Nachfolgend sind die Verläufe der praeexperimentellen Proben aufgetragen, wobei eine Basislinienkorrektur und Normierung durchgeführt wurde, um die Kurvenverläufe vergleichbar zu machen.

Probe	Zug. Poro. ϵ_p	Permeabilität k [m ²]	Hydr. Durchm. d_h [m]	Geometriefaktor μ_p
A9/1b	0,07	3,0E-14	1,00E-05	7,3
A9/6b	0,018	1,0E-16	1,41E-06	11,2
A9/9	0,009	1,0E-17	7,30E-07	15,0
A9/3	0,045	3,0E-15	4,62E-06	10,0
A9/3b	0,013	9,0E-18	6,50E-07	19,1
A9/4	0,014	9,0E-19	9,70E-07	457,4
A9/4b	0,011	7,0E-20	1,67E-06	1,4E+04
A9/5a	0,007	5,0E-20	5,50E-07	1323,4

Tab. 9.5: Errechnete Widerstandsfaktoren

Anhand des Kurvenaussehens der Intrusions- und Extrusionsverläufe lässt sich schlussfolgern, dass die Poren im betrachteten Bereich eine relativ starke Konstriktivität besitzen, d.h. ein ausgeprägt hohes Verhältnis von Porenhalsdurchmesser zum Porenkörperdurchmesser [73]. Mit abnehmender Porosität verringert sich dieses Verhältnis, abzulesen an den Graphen durch die Menge verbleibenden Quecksilbers bei der Extrusion. Bei relativ porösen Proben verbleiben annähernd 100 % des in die Proben intrudierten Quecksilbers bis 10 μm , bei den niedrigporösen Poren verbleiben ca. 85 % des Quecksilbers bis 10 μm in den Poren. Daraus lässt sich ableiten, dass die Porenkörper bei Probe A9/1b weitestgehend Durchmesser größer als 10 μm besitzen, bei den Probenporositäten unter 2 % besitzen die Porenkörper Durchmesser größer 1 μm . Durch die stärkere Kompaktion bei niedrigporösen Proben verkleinern sich also auch die Porenkörper. Der Wendepunkt des Verlaufs der S-förmigen Intrusionskurven bestimmt in diesem System das Maximum des Intrusionsvolumen, d.h., auch das Häufigkeitsmaximum der Porenhalsdurchmesser, das sich mit sinkender Porosität zu kleineren Porendurchmessern verschiebt. Auch dieses Verhalten ist mit einem Zusammenrücken der Partikel bei stärkerer Probenkompaktion zu erklären.

In Abb. 9.16 ist der Verlauf der postexperimentelle Probe A9/4b zum Vergleich mit den praeexperimentellen Verläufen aufgetragen.

Die Intrusion der postexperimentellen Probe (A9/4b) unterscheidet sich deutlich von den Intrusionsverläufen der praeexperimentellen Proben. Einzig bei Durchmessern kleiner 2 μm ist sie fast identisch mit Probe A9/6. Bei der Extrusion besitzt diese Probe fast identische Verläufe mit den niedrigporösen Proben. Die Verteilung der Porenhäse ist breiter über das Spektrum der Durchmesser verteilt, der durch die Porenhäse begrenzte Porenraum ist dadurch nun sehr viel zugänglicher geworden.

Zragblich et al. [74] führten Hg-porosimetrische Versuche mit geometrisch definierten Partikeln durch und bestimmten das In- und Extrusionsverhalten sowie charakteristische Ver-

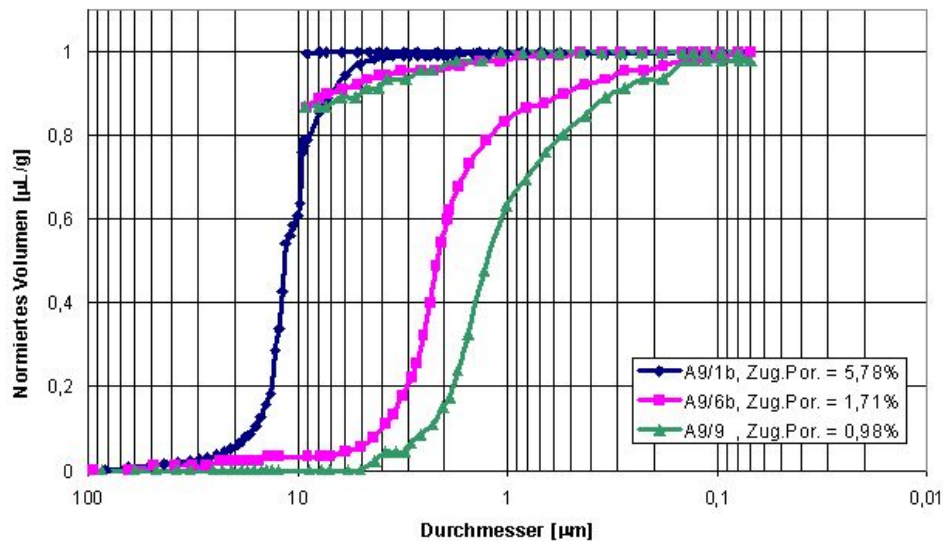


Abb. 9.15: Hg-Porosimetrie: Intrusionsverlauf praeexperimenteller Proben

läufe bei der Porosimetrie. Die Ergebnisse jener Arbeit auf die hier festgestellten Verläufe angewendet würde eine Interpretation der Partikelform der *praeexperimentellen Proben im Sinne einer kugelförmiger Gestalt* und der der *postexperimentellen Proben von Platten, bzw. Schichtengestalt* bedeuten.

Ein Vergleich dieser Annahmen mit den Beobachtungen aus den lichtmikroskopischen Untersuchungen können diese Aussagen stützen: Die Struktur von praeexperimentellen Proben besteht aus Salzgruspartikeln von Kugel- bis Ellipsoidstruktur, der interpartikuläre Porenraum wird durch enge Porenhäse begrenzt. Im Grunde kann die praeexperimentelle Struktur als *dreidimensionales Netzwerk von Porenkörpern, die durch enge Porenhäse verbunden sind*, beschrieben werden.

Die Struktur von postexperimentellen Proben besteht aus einem re- und umkristallisierten Gefüge aus Salzkristallpolyedern mit interkristallinem Porenraum. Dieser Porenraum besitzt ausgezeichnete Stellen in Zwickeln und zwischen Kristallflächen in Form eines verzweigten Mikroporenraumes, der allerdings als Raum zwischen Schichten angesehen werden kann, da die Eintrittsöffnungen in den Porenspace eine große Breite gegenüber ihrer Höhe aufweisen (Kap. 9.3.3). Das bedeutet, dass die *interkristalline Porenstruktur einer kristallisierten Probe in Richtung einer Struktur aufeinanderstehender Schichten tendiert*, aber in jedem Fall weniger Charakter einer Struktur im Sinne eines durch sphärische Partikel bestimmten Porenraumes besitzt.

Der Intrusions- und Extrusionsverlauf der Probe A4/4 unterscheidet sich hinsichtlich der Lage im Porenspektrum von den praeexperimentellen Proben. Im Bereich des relativen Volumens von ca. 0,8 ist eine Diskontinuität im Steigungsverlauf zu beobachten, ansonsten verlaufen die zu dieser ausgezeichneten Stelle unter- und oberhalb liegenden Kurvenstücke

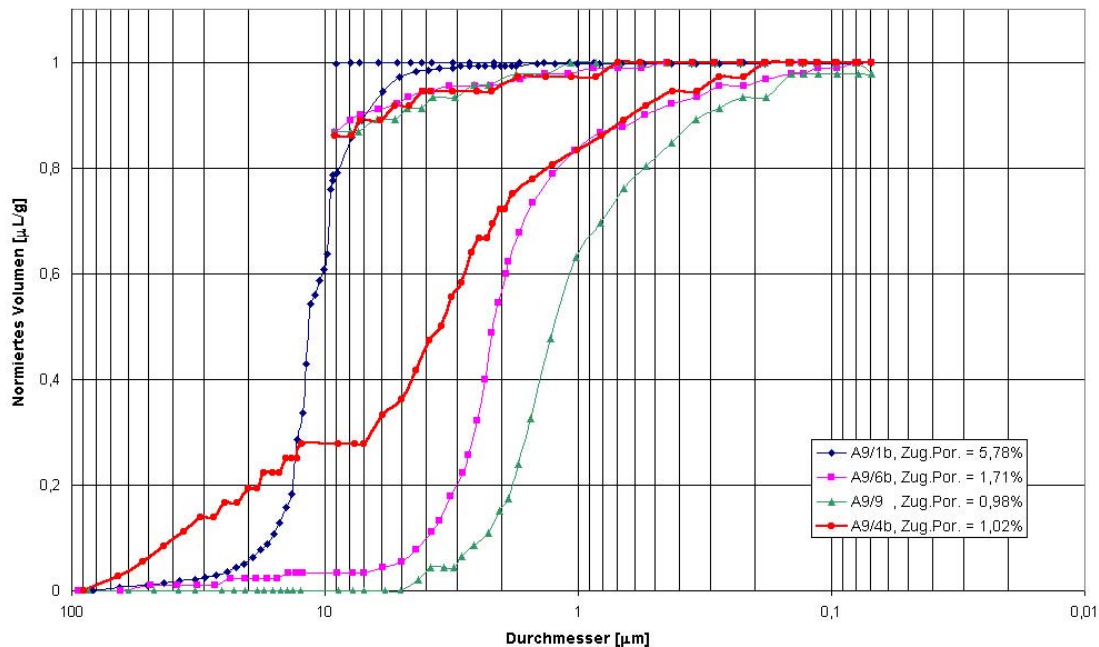


Abb. 9.16: Hg-Porosimetrie: Intrusionsverlauf praeexperimenteller Proben

relativ parallel zu den niedrig-porösen Proben A9/6b und A9/9.

Die Vermutung liegt nahe, dass sich die Porenraumstruktur im wesentlichen nicht von ihrem ursprünglichen Aufbau verändert haben sollte, abgesehen von einer relativen Vergrößerung aller Poren, da die Intrusionskurve identisch mit den praeexperimentellen Verläufen ist. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen bestätigen diese Vermutung zum Teil. In dem rekristallisierten Gefüge finden sich durch Auflösungsprozesse entstandene verzweigte Poren, die teilweise große Poren begrenzen (siehe Kap. 9.5.2). Trotz des rekristallisierten Gefüges, das aber nicht so ausgeprägt ist wie bei Probe A9/3b, besitzt dieser Porenraum eine Struktur, der sich wie der Porenraum einer praeexperimentellen Probe aus Partikeln verhält.

9.4.5 Porenverteilungskurven

Aus den vorangegangenen Intrusions-Summenkurven lassen sich durch Ableitung die Verteilungsfunktionen bestimmen. Zunächst werden praeexperimentelle Proben vergleichend in einem Schaubild dargestellt.

Da bei den praeexperimentellen Proben ein dreidimensionales Porennetzwerk (Kap. 9.1) mit Porenhälsen und Porenkörpern als Modell angenommen werden kann (Kap. 9.4.4), ist es gerechtfertigt, die auf der Abszisse aufgetragene Größe als Porenhalsdurchmesser zu bezeichnen, da die Hg-Porosimetrie nur die Durchmesser der Verengungen bestimmt (hinter

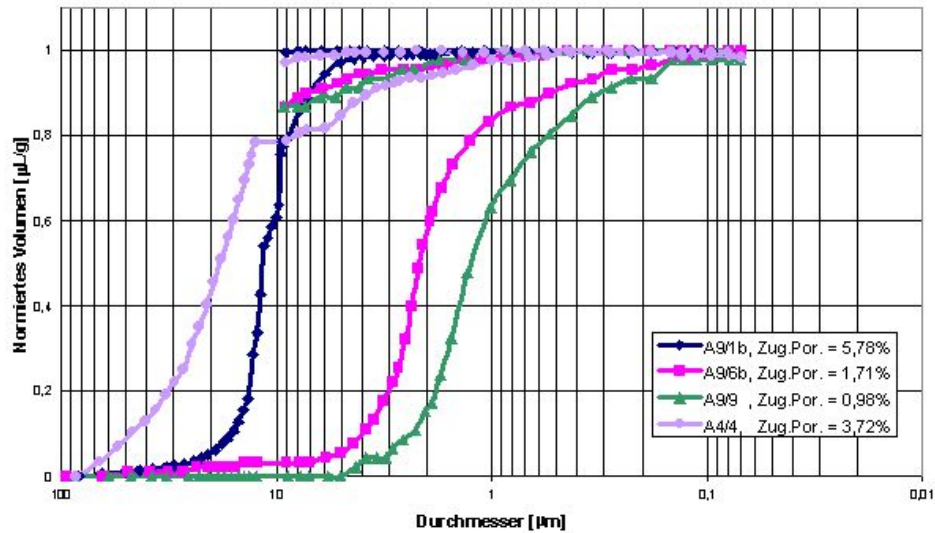


Abb. 9.17: Hg-Porosimetrie: Intrusionsverlauf prae- und postexperimentelle Probe A4/4

der Verengung liegende größere Porenkörperdurchmesser werden bei Überwindung des Befüllungsdruckes durch den Porenhals automatisch mitbefüllt, aber dem Durchmesser der Porenhalsverengung zugerechnet). Man erkennt, dass bei den nicht-durchströmten, praeexperimentellen Proben die zugängliche Porosität mit steigender Kompaktion abnimmt, da die Flächen unterhalb der Kurvenverläufe das Porenvolumen bestimmen. Das Maximum der Verteilungsfunktion verschiebt sich zu kleineren Porenhalsdurchmessern, was mit der Annahme konsistent ist, dass bei höherer Pressung die Kornpartikel näher zusammenrücken und engere Porenhäls bilden. Ferner nimmt der Breitenparameter σ der Verteilungskurven mit abnehmender Porosität leicht zu.

In der nächsten Abbildung sind die Porenhalsverteilungen von zwei Äquivalentproben ähnlicher (zugänglicher) Porosität dargestellt, wobei die praeexperimentelle Probe A9/9 nicht mit Lauge durchströmt wurde, während die postexperimentelle Probe A9/4b aus einem Durchströmungsversuch mit gesättigter Lauge von ca. 2000 h bei 90°C stammt.

Hier zeigen beide Proben eine sehr unterschiedliche Charakteristik. Bei der praeexperimentellen Probe (gelbe Flächen) liegt ein ausgeprägtes Maximum der Porenhalsdurchmesser bei 1 – 2 μm während im Bereich $> 10 \mu\text{m}$ quasi keine Poren vorhanden sind. Bei der postexperimentellen Probe (violette Flächen) ist das deutlich geringer ausgeprägte Maximum der Porenhalsdurchmesser in den Bereich 4 – 5 μm verschoben, aber gleichzeitig sind Poren mit Durchmessern zwischen 10 – 100 μm entstanden. Insgesamt ist das Porenspektrum bei der postexperimentellen Probe größer als bei der praeexperimentellen.

Bei Probe A4/4 zeigt sich wiederum eine völlig anderes Bild. Hier liegen die Porenmaxima im Bereich zwischen 10 μm und 100 μm , im Bereich kleiner 1 μm sind quasi keine zugänglichen Poren mehr zu finden. Dieses Verhalten hängt mit den Auflösungsprozessen

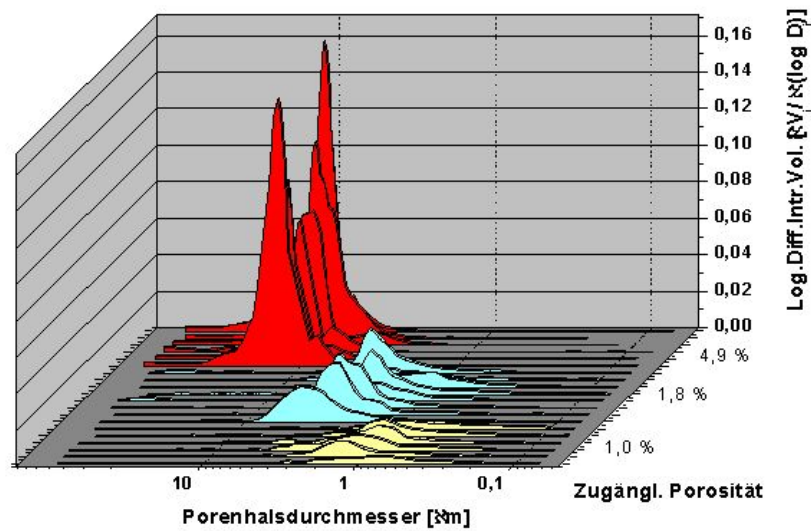


Abb. 9.18: Hg-Porosimetrie: Porenverteilung postexperimenteller Proben

während der Durchströmung und der damit einhergehenden Änderung der Porenstruktur zusammen. Über die prinzipielle Veränderung der Porenraumstruktur gilt ähnliches wie bei den A9-Salzen.

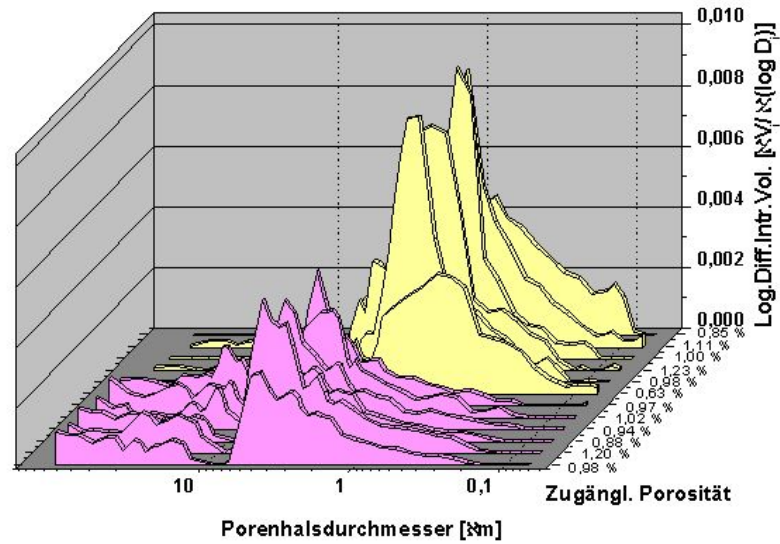


Abb. 9.19: Hg-Porosimetrie: Vergleich der Porenverteilung prae- und postexperimenteller Proben, die postexperimentelle Probe besitzt eine um zwei Dekaden niedrigere Permeabilität als die praeexperimentelle Probe

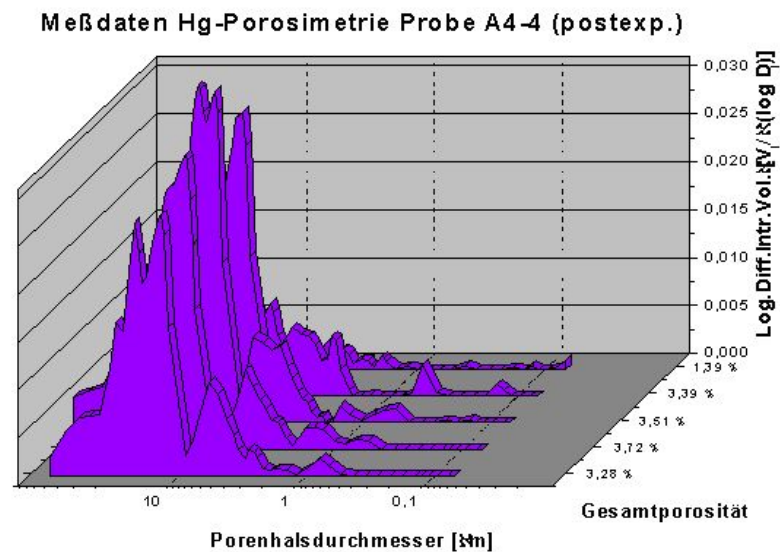


Abb. 9.20: Porenhalstverteilung einer postexperimentellen A4-Salzprobe

9.5 Optische Untersuchungen der Gefügestruktur

9.5.1 Untersuchungen praeexperimenteller Proben

Betrachtet man die Kornmatrix einer präparierten praeexperimentellen Probe unter dem Lichtmikroskop, so erkennt man deutlich Spuren bruchhafter Verformung in Form von intra- und transkristallinen Mikrorissen. Intrakristalline Risse befinden sich innerhalb von homogenen, einkristallinen Kristallkörnern, transkristalline Risse durchlaufen Partikeln, die aus mehreren Körnern als Agglomerat gebildet werden und miteinander sog. Subkorn Grenzen bilden. Subkorn Grenzen sind Kleinwinkelkorn Grenzen. Ferner werden Körner (darunter fallen auch die agglomerierten Spezies) in einen Grobkorn- und Feinkornanteil mit kornspezifischen Bruchbild unterteilt. Nach der Charakterisierung der Festkörpermatrix wird der Porenraum beschrieben.

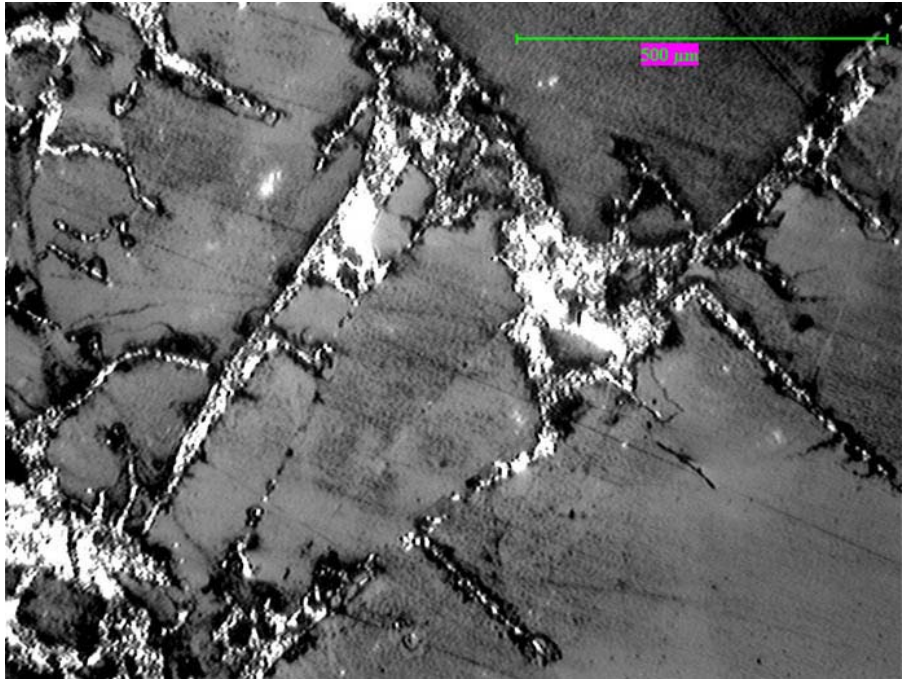


Abb. 9.21: Bruchbild der praeexp. Probe A9/1b, in Woodschem Metall eingebettet, Ausbildung intrakristalliner Dehnungsrisse durch Verformungen in der Kornmatrix

Charakteristisch für den „granularen“ Raum des Steinsalzgrus ist - im Vergleich zu einem Festkörper ohne Poren - die Zerlegung des Kontinuums in Partikel und Hohlräume. Mit dieser heterogenen Materieverteilung geht auch eine ungleichmäßige Spannungsverteilung einher [51]. Selbst bei rein hydrostatischer äußerer Belastung des Salzkernes treten also innere Deviatorspannungen auf [52]. Ein Bruchbild einer praeexperimentellen Probe mit intra- und transkristalliner Mikrorissen ist in fast allen Körnern des Grobkornanteils festzustellen (Abb. 9.21). Diese Form der Mikrorisse tritt immer in der Nähe von

Kontaktstellen zwischen den einzelnen Körnern auf, da dort die Kraftübertragung der von aussen aufgebrachten Kraft stattfindet bzw. eine lokale Spannungsüberhöhung durch Querschnittsveränderungen die lokale Festigkeitsgrenze überschreitet. Die Gestalt vieler Verformungen und Risse sowie ihre Lage bezüglich des Krafteinleitungspunkts in die Salzkörner deuten auf Schubspannungsrisse hin, also Verformungsmechanismen, die auf Grund deviatorischer Belastung auftreten. Daneben existieren Extensionsbrüche, die durch hohe Differential-Normalspannungen verursacht werden; sie werden auch beim Herstellungsvorgang von Modellsalzkerne erzeugt. Die Bruchflächen dieser Extensionsbrüche weisen eine muschelige Struktur auf, worauf auf ein lokales Versagen durch Spröbruch zu schließen ist [53] [55].

Da die Zeitdimension der Kompaktion während der Herstellung relativ kurz ist (20 min) sind die auftretenden Verformungsmechanismen den zeitunabhängigen Mechanismen wie Korn- und Partikelbruch zuzuordnen. Einzelne Körner weisen aber auch Spuren plastischer Verformung auf, die dem transienten Kriechen zuzuordnen sind (siehe Kap.2).

9.5.2 Untersuchungen postexperimenteller Proben

Gefügestruktur A9-Salz Untersucht man die Kornmatrix einer postexperimentellen Probe, stellt man fest, dass die fast vollkommen um- und rekristallisierte Kornmatrix keine Anzeichen mehr bruchhafter Verformung wie bei einer praeexperimentellen Probe aufweist (Abb. 9.22). Vereinzelt sind innerhalb einzelner Körner Fluideinschlüsse zu sehen, die darauf schließen lassen, dass dort ein praeexperimentell vorhandener Riss zwischen zwei Kornfragmenten „zusammengewachsen“ ist. Dieser Vorgang ist unter dem Namen „Crack-Healing“ bekannt und wurde in ähnlicher Form schon von Spiers [56] in experimentellen Untersuchungen ebenfalls an Steinsalzproben beobachtet.

Bei einem Vergleich der Steinsalzmatriizes der prae- und postexperimentellen Proben ist ferner eine grundlegende Änderung der Kristallform im Korngefüge zu beobachten. Das System strebt aus thermodynamischer Sicht den energetisch günstigsten Zustand, ein Minimum der gesamten freien Enthalpie, an. Das geschieht durch Minimierung der Oberflächenenergie, wobei die Kornform hinsichtlich Größe und äusserlicher Krümmung eine entscheidende Rolle spielt. So besitzt eine Gesamtheit kleiner Systeme eine größere Oberflächenenergie als eine Gesamtheit größerer Systeme mit gleicher Gesamtanzahl und Zusammensetzung allein auf Grund der erhöhten Fläche (Kap. 3.2.2 und [57]).

Bei einer Gegenüberstellung der Schliiffbilder von praeexperimentellen Proben sowie postexperimentellen Proben ist festzustellen, dass das sich bei den praeexperimentellen Proben unregelmäßig ausgeprägte Korngefüge, in den postexperimentellen Proben relativ regelmäßige Strukturen ausgeprägt haben, aus denen die Richtung in einen Gleichgewichtszustand des Systems erkennbar ist.

Gefügestruktur A4-Salz A4-Salzgrus besteht neben der kristallographischen Hauptphase Halit (NaCl) aus weiteren Phasen im System $Na^+-K^+-Mg^{2+}-Ca^{2+}-Cl^- - SO_4^{4-}$ (Polyhalit, Kieserit, Syngenit, Glaserit, Astrakanit und Glauberit). Gegenüber diesen Phasen ist

eine bei 90°C NaCl-gesättigte Lösung untersättigt, so dass es zu einer lokalen Auflösung dieser Kristallphasen in der permeierenden Salzlauge kommt. In Abb. 9.23 ist ein durch diese Lösungsvorgänge typischer stark zerklüfteter Bereich zu sehen, der infolgedessen lokal eine erhöhte Porosität besitzt. Dieser Befund wird durch die starke Volumenabnahme der Probe während des Permeationsversuches bestätigt.

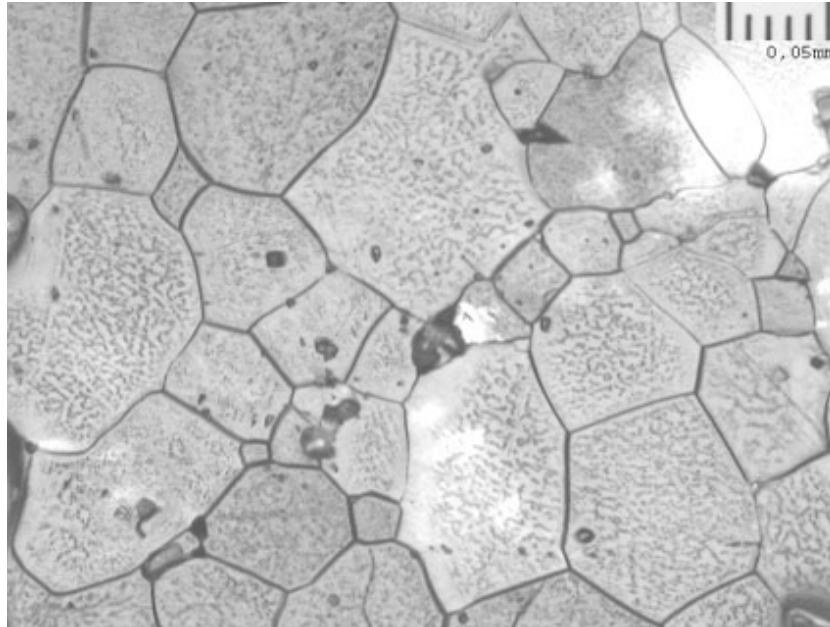


Abb. 9.22: Re- und umkristallisierte Kornmatrix der postexperimentellen Probe A9/4b

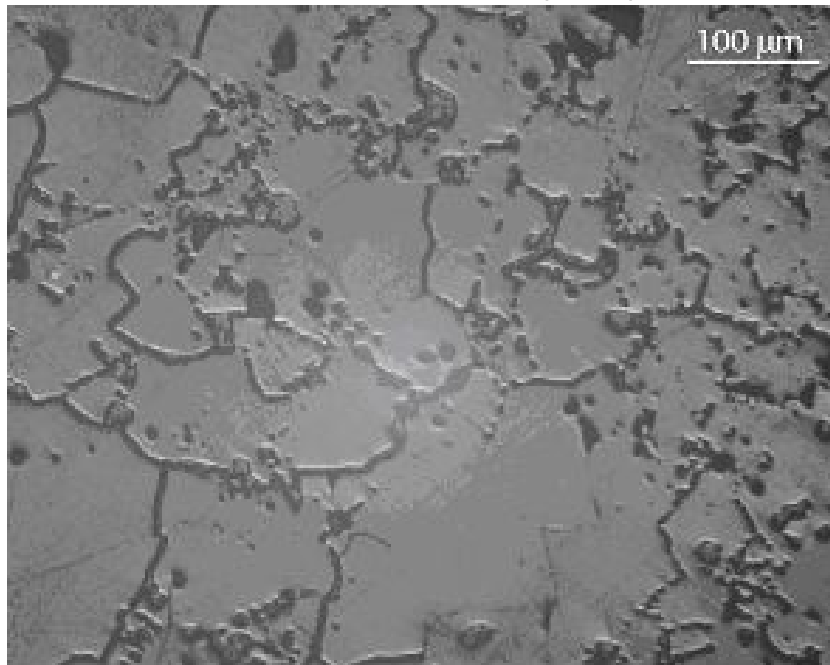


Abb. 9.23: Salzgrus-Probe (A4/4). Bereiche starker Auflösungserscheinungen

9.6 Partikelanalyse

Ostwaldreifung Mit Präparaten praeexperimenteller (A9/1b) und postexperimenteller (A9/4b) Proben wurden optische Untersuchungen zur Korngrößenverteilung durchgeführt. Auswerten ließen sich Schliffbilder bei 50-facher optischen Vergrößerung mit einer digitalen „Image-Analyse-Software“ der Firma Leica (Leica Quantimed V.2.3). Allerdings konnte mit einer 50-fachen Vergrößerung nur ein Bildausschnitt der Steinsalzmatrix von ca. 1 mm^2 aufgenommen werden, so dass diese Messungen keine repräsentative Erfassung aller Korngrößen der Probe darstellen. Vielmehr wurde nur die Veränderung des Feinkornanteils zwischen $5 - 200 \mu\text{m}$ analysiert. Ferner wird angenommen, dass der Feinkornanteil der Probe A9/4b vor dem Versuch vergleichbar war mit der Probe A9/1b.

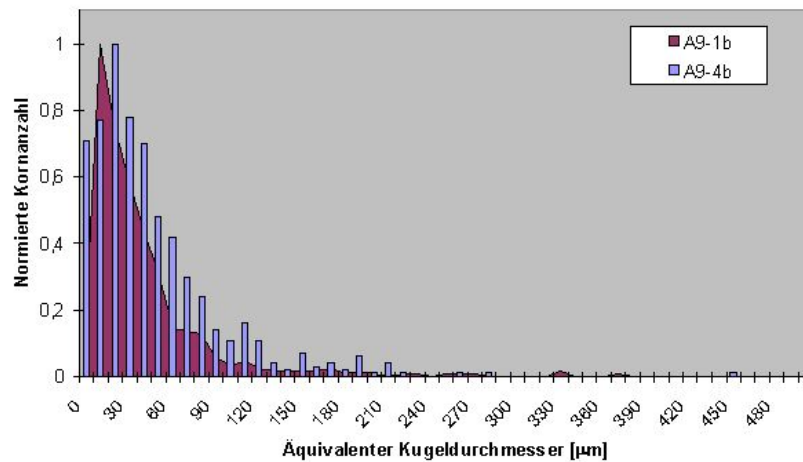


Abb. 9.24: Normierte Kornzahl über äquivalentem Kugeldurchmesser [49]

Die bildanalytische Auswertung ergab, dass sich bei der postexperimentellen Probe (A9/4b) der Feinkornanteil $d_{Korn} \leq 30 \mu\text{m}$ verringert, der Anteil größerer Körner $d_{Korn} \geq 30 \mu\text{m}$ jedoch zugenommen hat. Dieser Befund bedeutet, dass sich sehr kleine Partikel mit einem hohen Oberfläche-Volumen-Verhältnis auflösen und Partikel oberhalb einem kritischen Partikeln-Durchmesser vergrößern, so dass sich insgesamt die spezifische Oberfläche der Partikeln in der Probe verringern. Diese Erscheinung ist als Ostwald-Reifung bekannt (Kap. 3.3.2). Gemäß dieser Theorie befindet sich eine Salzlösung mit den kleinsten Partikeln im thermodynamischen Gleichgewicht und ist gegenüber den großen Partikeln übersättigt ist. Diese Übersättigung verringert sich durch Kristallisation, in dem großen Kristalle wachsen.

9.7 Porenstrukturmodelle bei Steinsalz

Aus den experimentellen Untersuchungen der vorangegangenen Kapitel zur Porenstruktur (Kap. 9.1 bis Kap. 9.4) kann nun ein qualitatives Modell für den Porenraum von prae- und postexperimentelles Steinsalzkerne aufgestellt werden (Abb. 9.25).

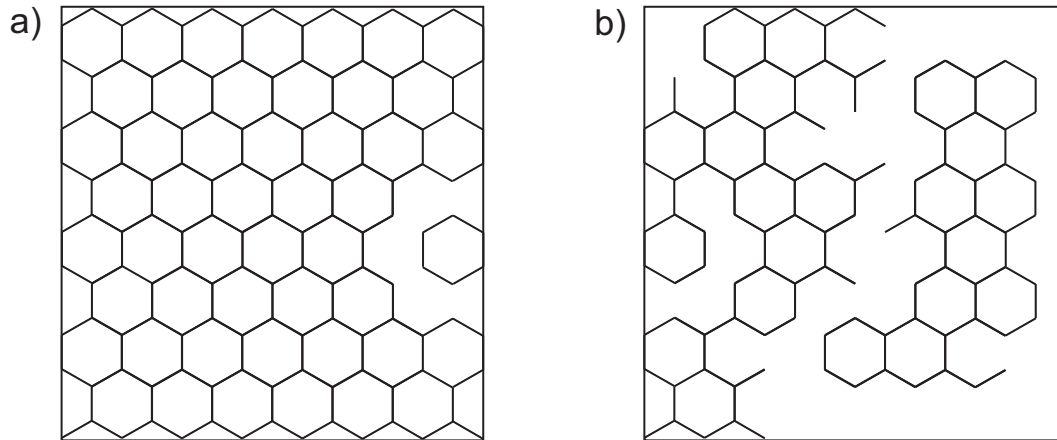


Abb. 9.25: Qualitative Porenmodelle der Salzkerne von a) praeexperimentellen und b) postexperimentellem Steinsalz

Aus den optischen, mikroskopischen Untersuchungen beider Probenarten (prae- und postexperimentell) kann die Durchströmung des porösen Kernes als Umströmung von Partikeln einer relativ dichten Packung aufgefasst werden. Der Porenraum kann dabei durch ein Wabennetz, das an den Verzweigungspunkten drei Verbindungen aufweist, repräsentiert werden. Bei dichten Packungen ergibt sich ein Verzweigungsgrad von drei durch die Anordnung der (kugelförmigen) Partikeln (Abb. 9.26).

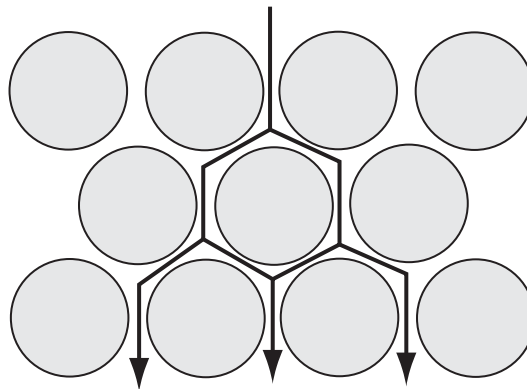


Abb. 9.26: Umströmung von Partikeln

Die Herstellung von Porenstrukturnegativen mit Epoxidharz (Kap. 9.1) zeigt den praeexperimentellen Porenraum als ein stark verzweigtes Porennetzwerk. Dieses hochverzweigte

Netzwerk wird durch die Wahl von Waben als Porenraum gut wiedergegeben. Bei den Negativen von postexperimentellen Proben zeigten sich allerdings große Bereiche, die nicht mehr durch Fluide erreichbar sind. Der übrige Bereich allerdings wies immer noch starken Netzwerkcharakter auf. Das wird in Abb. 9.25 durch die Darstellung von Bereichen wiedergegeben, die nicht mit dem leitfähigen Porennetzwerk verbunden sind.

Durch die Bestimmung der gesamten und zugänglichen Porosität durch die Tränkungs- methode (Kap. 9.2) konnten Aussagen über die Anteil dieser Porositätsarten für prae- und postexperimentelle Proben getroffen werden. Diese Ergebnisse wurde hier auf die beiden Modelle qualitativ angewendet. So nimmt die Porosität bei den postexperimentellen Proben insgesamt ab, dargestellt in Abb. 9.25 b durch eine Abnahme der Waben, die den Porenraum repräsentieren. Ferner wurde eine starke Abnahme der zugänglichen Porosität festgestellt, die durch isolierte nicht leitfähige Bereiche im postexperimentellen Porenmodell dargestellt werden.

Über den Anteil der nicht-leitfähigen Poren an der zugänglichen Porosität lässt sich sich zum jetzigen Zeitpunkt nur eine grobe Aussage treffen. In Kap. 9.4 wurden die errechneten sehr hohen Widerstandsfaktoren unter anderem auf einen geringen Anteil der leitfähigen Poren an den zugänglichen Poren zurückgeführt. Insofern muss ein beträchtlicher Anteil an Sackporen existieren, die im Porenmodell ebenfalls dargestellt sind.

Kapitel 10

Zeitliche Kriechverläufe

10.1 Versuchseinrichtung

Die Versuchseinrichtung zur Messung der Probenverformung durch Messung der Volumenänderung während eines Durchströmungsversuches ist bereits in Kap. 8.4.4 beschrieben worden.

10.2 Änderung der Gesamtdichte bei Kompaktion

Während der Kompaktion der Salzproben ändert sich das äussere Volumen der Probe ständig. Da die Masse der A9-Salzproben konstant bleiben, wird die Änderung der Gesamtdichte der Proben in Abhängigkeit der Anfangsdichten graphisch aufgetragen; die Anfangsporositäten $\epsilon_{ges,0}$ errechnen sich aus den Anfangsgesamtdichten der Salzkerne $\rho_{Probe,0}$ mit ρ_{NaCl} der Reindichte von unverritztem A9-Salz zu:

$$\epsilon_{ges,0} = \frac{\rho_{NaCl} - \rho_{Probe,0}}{\rho_{NaCl}} \quad (10.1)$$

Je größer die Dichte einer Salzprobe ist, desto geringer die Porosität.

In Abb. 10.1 ist die zeitliche Dichteentwicklung verschiedener A9-Salzproben bei Temperaturen von 40°C, 90°C und 130°C unter Durchströmung von NaCl-Salzlösung aufgetragen, sowie eine Vergleichsmessung mit Isooktan als strömendem Medium. Der isostatische Überlagerungsdruck beträgt 2,0 MPa. Alle Versuche wurden als Mehrstufenversuche mit sukzessiver Erhöhung der Überlagerungsdrücke von 2,0 MPa, 4,0 MPa und 10,0 MPa durchgeführt, allerdings wird für die nachfolgenden Betrachtungen nur die erste Belastungsstufe bei 2,0 MPa berücksichtigt, da dort ein reproduzierbarer Ausgangszustand des Gefüges vorliegt. Durch Rekristallisation durch Drucklösung verändert sich das Gefüge ständig und es kann bei den späteren Druckerhöhungen nicht mehr eindeutig auf den dann vorliegenden Zustand des Salzgefüges quantitativ geschlossen werden.

Die qualitative Form der Graphen ist bei allen Messungen ähnlich: einem primären, stark transienten Bereich folgt ein sekundärer, zeitlich quasi-linearer Bereich. Bei sehr dichten Proben ($\rho > 2,10 \text{ g cm}^{-3}$) bei 90 °C und 130 °C ist der transiente Bereich weniger stark ausgeprägt als bei niedrig-dichten Proben ($\rho < 2,10 \text{ g cm}^{-3}$), bei denen eine starke Dichteänderung in den ersten 100 h erfolgt. Die Kompaktionsversuche bei 40°C zeigen eine zeitlich ausgedehnte Dichteänderung und einen späten Übergang in den quasi-linearen Bereich. Dieses Erscheinungsbild der Graphen sind im Grunde typische Kriechverläufe von Steinsalz wie in Kap. 2.4 beschrieben, hier allerdings bei kompressiver, isostatischer Beanspruchung.

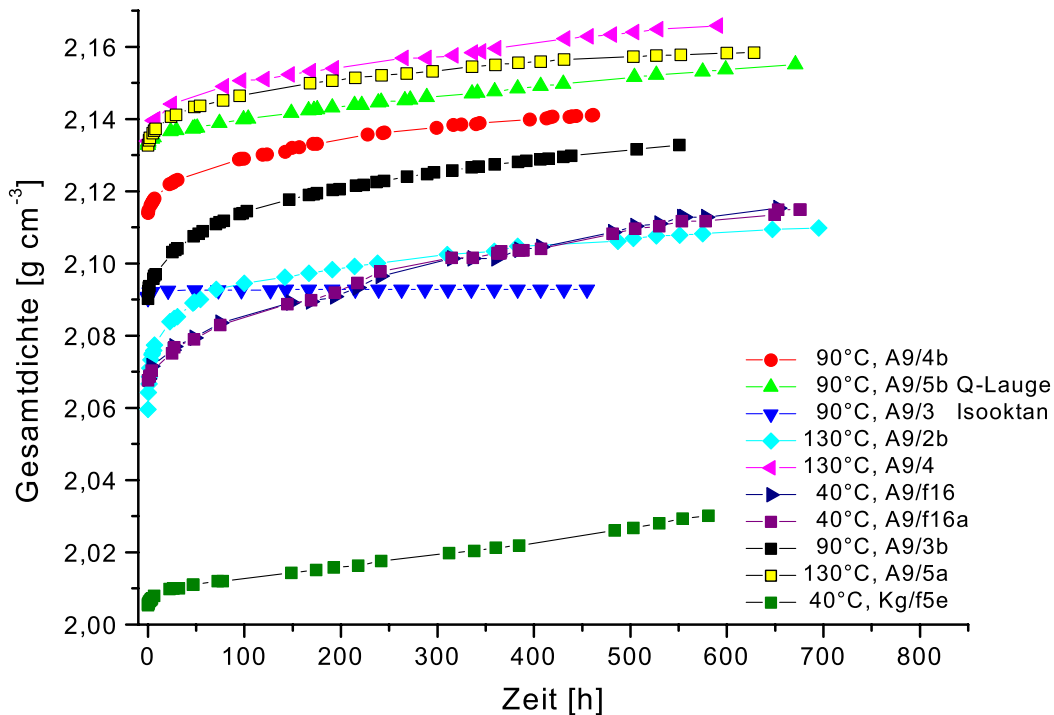


Abb. 10.1: Zeitlichen Entwicklung der Gesamtdichten bei verschiedenen Temperaturen unter dem konstanten isostatischen Überlagerungsdruck von 2,0 MPa unter Durchströmung mit Salzlauge

10.3 Volumenkompression und Kriechraten

Die graphische Auftragung der Volumenkompression ϵ (negative, relative Volumenverformung bei allseitiger Kompression)¹ in Abb. 10.2 gibt dieses prinzipielle Verformungsverhalten

¹Nicht zu verwechseln mit den Porositäten $\epsilon_{p,0}, \epsilon_p$, etc.

ten in einer auf das Ausgangsvolumen bezogene Normierung wieder (Messwerte befinden sich im Anhang A.3 ff.). Starke Volumekompression wird tendenziell bei Proben mit einer hohen Porosität entsprechend einer niedrigen Dichte beobachtet. Eine Ausnahme ist hierbei die Messung der Kompaktion mit Isooktan als strömendem Medium. Bei diesem Versuch wird eine zeitlich schnell ablaufende, minimale Kompaktion innerhalb der ersten 20 h Stunden beobachtet, das Volumen des Salzkernes bleibt danach konstant. Dieser Versuch wurde zur Quantifizierung des Einflusses eines nicht-reaktiven Mediums auf das Kompaktionsverhalten von Salzgrus durchgeführt, da durch die Anwesenheit eines unter Druck stehenden Fluids in einem belasteten granularem Medium Normalspannungskräfte, die zwei Gesteinsflächen im mikroskopischen Maßstab aufeinander drücken, reduziert werden können (Reduzierung der effektiven Minimalhauptspannung). Dadurch wird die Coulombsche Bruchgrenze überschritten und es kommt durch die anstehende Scherspannungen zu mikroskopischen Reibungsgleiten in der Probe und einer makroskopischen Verformung. Durch den Kompaktionsversuch mit Isooktan konnte nachgewiesen werden, dass das Kompaktionsverhalten von Salzgrus primär nicht auf mechanisches Reibungsgleiten zurückzuführen ist, sondern auf eine spezifische Beeinflussung des Verformungsverhaltens durch die Salzlauge. Diese qualitative und quantitative Art der Verformung bei Salzgrus ist Kriechprozessen zuzuordnen.

Um den Einfluss der Temperatur auf das Kriechverhalten zu quantifizieren, wird die Kompaktionsgeschwindigkeit bzw. Kriechrate $d\epsilon/dt$ als zeitliche Veränderungsrate der Volumekompression bestimmt. Dazu wird für die Graphen in Abb. 10.2 eine Regressionsfunktion durch folgende Linearkombination von Funktionen angesetzt:

$$f(t) = \epsilon = \frac{\Delta V}{V_0} = A_3 + A_2 t + A_1 b (1 - e^{(k_1 t)}) \quad (10.2)$$

Diese Funktion wird empirisch ermittelt, da der Kriechverlauf augenscheinlich durch eine Kombination einer linearen Funktion ($f_2 = A_2 t$) und einer exponentiellen Funktion $f_1 = A_1 (1 - e^{(k_1 t)})$ ausgedrückt werden kann. Die erhaltenen Korrelationskoeffizienten ($R^2 \approx 1,0$) sprechen für diese Funktion als Regressionsfunktion.

Die Regression der Werte an die gewählte Funktion geschieht in Microcal Origin[®] mit einer NLSF-Routine (*Nonlinear Least Square Fit*) durch Vorgabe von Startwerten der variablen Parameter A_1, A_2, A_3, k_1 und iterativer Anpassung der Funktion an die Messwerte durch Variation der Parameter und Minimierung des „reduzierten Chi-Quadrat (χ^2)“ basierend auf dem Levenberg-Marquardt (LM)-Algorithmus. Die χ^2 -Funktion dient zur Bestimmung der bestmöglichen Parameterwerte bei vorgegebener Art der Verteilung bzw. vorgegebener Funktion und ist ein Maß für die Übereinstimmung einer relativen Häufigkeitsverteilung (beobachtete Häufigkeit) mit einer idealen Verteilung (erwartete Häufigkeit). Durch die Minimierung des Chi-Quadrates wird der Abweichungsgrad der Messwerte von den Werten der gefitteten Funktion bestimmt (analog der Methode der kleinsten Quadrate nach Gauß). Ein kleiner Wert des Chi-Quadrates bedeutet eine gute Übereinstimmung der Funktion mit den Messwerten. Die regressierten Parameter befinden sich in Anhang A.7.

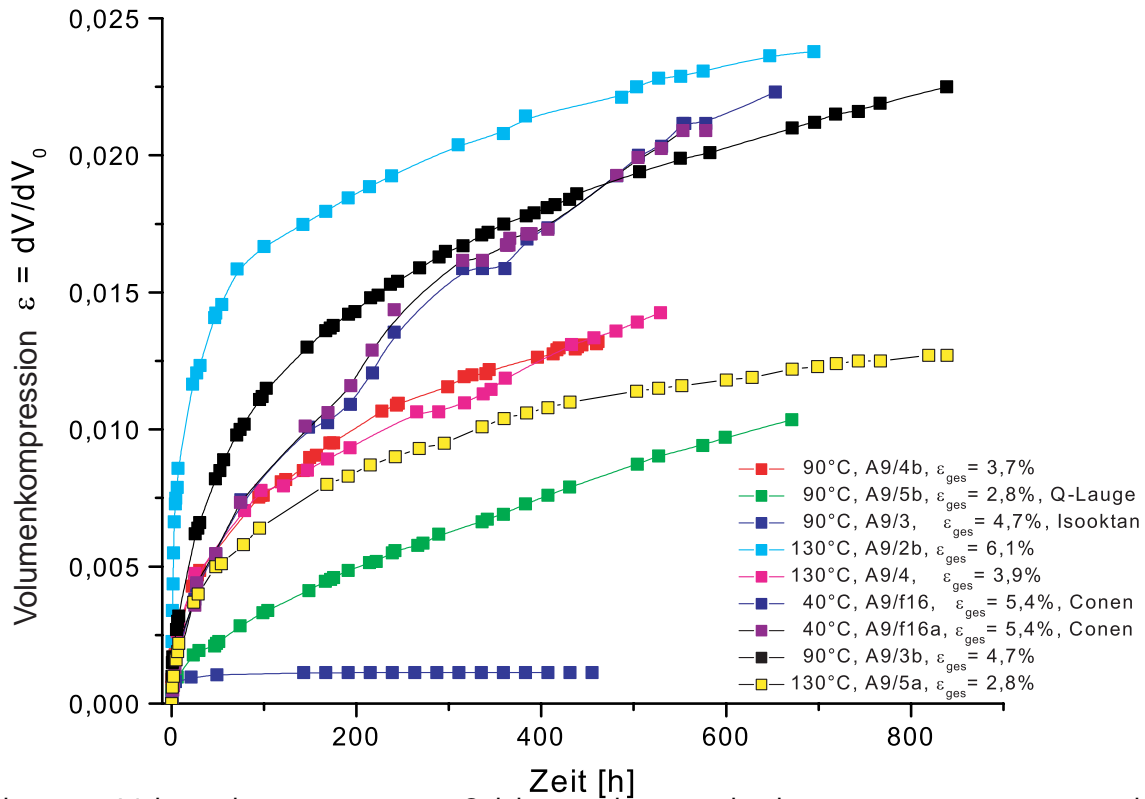


Abb. 10.2: Volumenkompression von Salzkernen bei verschiedenen Temperaturen unter konstantem isostatischen Überlagerungsdruck von 2,0 MPa (allseitig) unter Durchströmung mit Salzlauge; der relative Fehler der Volumenkompression beträgt $\approx \pm 0,3\%$ (Kap. 8.4.4).

Nach Erhalt der Parameter für o.g. Funktion wird die Ableitung nach der Zeit gebildet und die erhaltene Funktion als Kriechrate $d\epsilon/dt$ graphisch (Abb.10.4) aufgetragen. Die abgeleitete Funktion lautet:

$$f'(t) = \epsilon' = A_2 + A_1 k_1 e^{-k_1 t} \quad (10.3)$$

Bei der Regression der Messwerte wurde besonders auf eine gute Anpassung im Bereich des sekundären Kriechens durch Wahl des Parameters A_2 geachtet. Trotzdem liegt die mit einer Sensitivitätsanalyse bestimmte Regressionsgenauigkeit im sekundären Bereich bei ungefähr $\pm 2 \cdot 10^{-6} \text{h}^{-1}$, so dass bei einem Absolutwert der Kriechrate von $1,0 \cdot 10^{-5} \text{h}^{-1}$ ein Fehler bis zu $\pm 2 \cdot 10^{-6} \text{h}^{-1}$ eine entsprechende Ungenauigkeit der regressierten Werte bis zu $\pm 20\%$ bedeutet.

Bei Betrachtung der Verläufe der Kriechraten in Abb. 10.3 ist bei allen Proben ein primärer Kriechbereich (bis zu 400 h) und ein sekundärer Kriechbereich (ab ca. 400 h) festzustellen, die sich in Abhängigkeit der Anfangsporosität und Temperatur unterscheiden.

Für eine Interpretation der Verläufe sind jedoch die Graphen der Messungen bei 40°C unberücksichtigt zu lassen, da in Abb. 10.2 eine starke Streuung dieser Werte bei 40°C durch

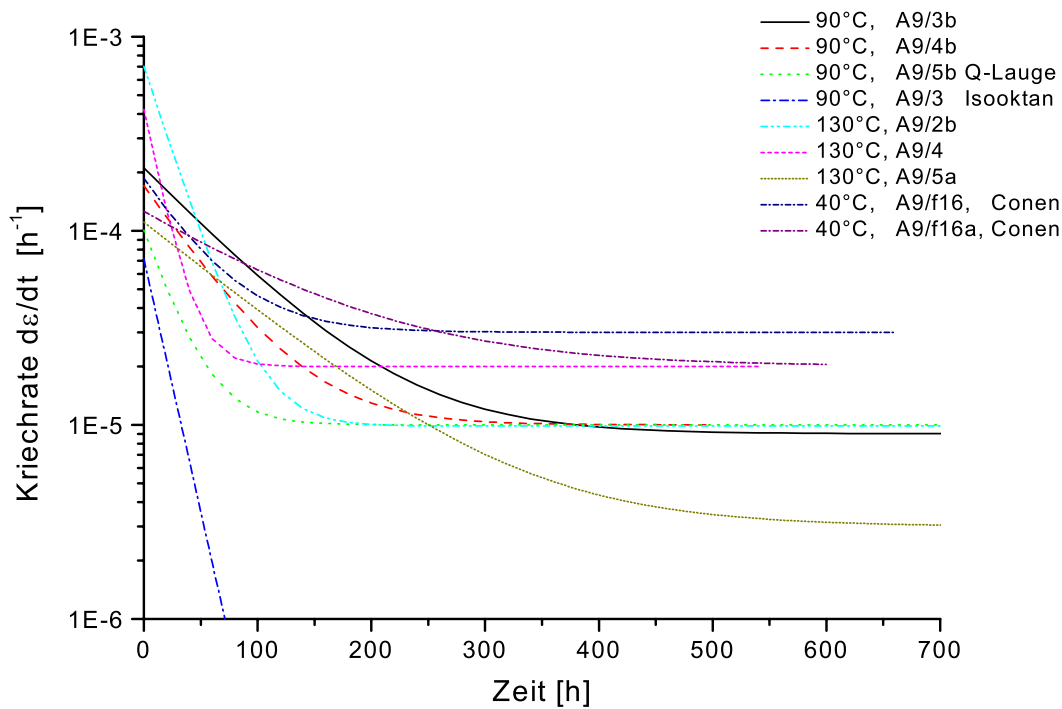


Abb. 10.3: Zeitliche Entwicklung der Kriechrate der untersuchten Proben bei einem isostatischen Überlagerungsdruck von 2,0 MPa.

wahrscheinlich systematische Fehler wie etwa Temperatureinflüsse bei der Messung festzustellen ist. Diese systematischen Fehler setzen sich in der Regression fort. Bei Probe A9/5a mussten die Messwerte bei der Volumenverkleinerung der Probe nachträglich korrigiert werden, da während des Versuches eine Leckage im System auftrat, wodurch fälschlicherweise zu große Volumenänderungen der Probe gemessen wurde. Diese nachträgliche Korrektur ist wahrscheinlich für die nicht genaue Wiedergabe des tatsächlichen Kriechverlaufes verantwortlich. In Abb. 10.4 sind die ausgewählten Kriechverläufe aufgetragen.

Bei den 130°C-Versuchen (siehe Abb.10.4) erkennt man, dass die Änderung der Kriechraten in der primären Kriechphase sehr hoch ist und zwischen 100 h und 200 h den sekundären Kriechbereich erreicht. Eine höher poröse Probe (A9/2b, $\epsilon_{p,0} = 6,1\%$) besitzt dabei eine größere Kriechrate ($d\epsilon/dt = 7 \cdot 10^{-4} \text{h}^{-1}$) als eine niedrig poröse Probe (A9/4, $\epsilon_{p,0} = 3,9\%$) bei gleicher Temperatur ($d\epsilon/dt = 4 \cdot 10^{-4} \text{h}^{-1}$). Diese Beobachtung, die analog auch bei den 90°C Versuchen gilt, ist dadurch zu erklären, dass höher poröse Proben mehr „Freiheitsgrade“ bei einer Kompaktion besitzen, da das noch verfügbare, komprimierbare Leervolumen bei diesen Proben größer ist und der „Kompaktionswiderstand“ noch relativ gering. Die 90°C-Versuche zeigen gegenüber den 130°C-Versuchen eine niedrigere Anfangs-Kriechrate bei annähernd gleicher Porosität (vergleiche A9/4b, $\epsilon_{p,0} = 3,7\%$, mit A9/4, $\epsilon_{p,0} = 3,9\%$), so dass dieser Effekt im primären Kriechbereich auf die Temperatur zurückzuführen ist.

Die Graphen der Kriechratenänderung verlaufen flacher als bei höheren Temperaturen, der sekundäre Kriechbereich wird zwischen 200 h und 400 h erreicht.

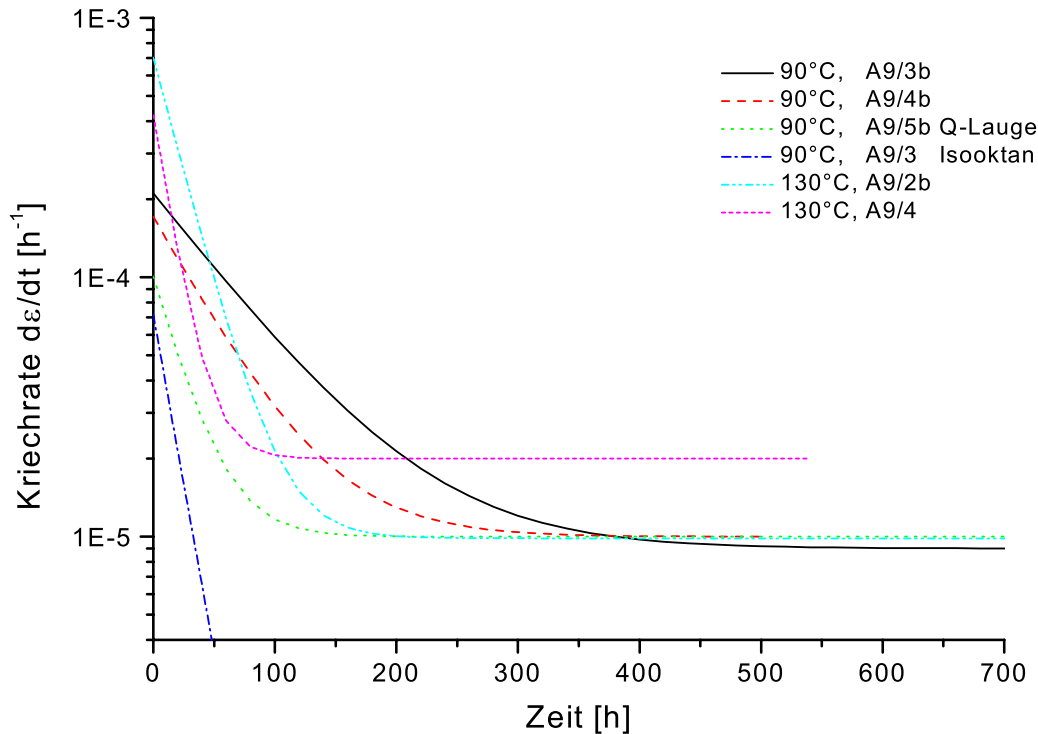


Abb. 10.4: Zeitliche Entwicklung der Kriechraten ausgewählter Proben bei 90°C und 130°C bei einem isotrophen Überlagerungsdruck von 2,0 MPa

Aus theoretischen Betrachtungen zu „trockenen“ Kriechprozessen ohne Durchströmung mit Salzlauge ergibt sich eine starke Abhängigkeit des sekundären Kriechbereiches von der Temperatur. [35]

Lux [93] stellte bei triaxialen Belastungsversuchen von Steinsalzgrus unter verschiedenen deviatorischen² Belastungen im Bereich von $\sigma_{dev} = 8$ bis 20 MPa eine Abhängigkeit der sekundären Kriechrate von einer Größenordnung bei gleicher Belastung, jedoch um 50 K unterschiedlichen Temperatur fest. So erhöhte sich bei einer mit $\sigma_{dev} = 8$ MPa belasteten Probe bei einer Temperaturänderung von 323 K auf 373 K die sekundäre Kriechrate von $d\epsilon/dt \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ auf $d\epsilon/dt \approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ h}^{-1}$. Allerdings ist die Gesamtporosität dort nicht dokumentiert.

Korthaus [92] [91] untersuchte in einer Triaxialzelle das Kompaktionsverhalten und Kriechen kubischer Salzgrusproben in Mehrstufenversuchen bei verschiedenen Temperaturen

²Deviatorischer Spannungsanteil $\sigma_{dev} = |\sigma_1 - \sigma_3|$

und hydrostatischen Belastungen. Die Gesamtporosität $\epsilon_{p,0}$ der Proben bewegte sich im Bereich von 12 bis 25%, die hydrostatische Last von 3,1 MPa bis 20,0 MPa ($\sigma_{dev} = 0$). Korthaus stellte z.B. bei einer Probe (V090692) der Ausgangsporosität $\epsilon_{p,0}$ von 22,2%, die hydrostatisch mit 3,1 MPa bei 297 K belastet wurde, eine sekundäre Kriechrate von $d\epsilon/dt = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{h}^{-1}$ fest. Eine Äquivalentprobe (V010693) der Ausgangsporosität $\epsilon_{p,0}$ von 20,7%, die hydrostatisch mit 3,5 MPa bei erhöhter Temperatur von 343 K belastet wurde, ergab quasi die gleiche sekundäre Kriechrate von $d\epsilon/dt = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{h}^{-1}$. Bei einer anschließenden Temperaturerhöhung auf 373 K bei einer verbleibenden Gesamtporosität $\epsilon_{p,0}$ von 19,9% wurde eine sekundäre Kriechrate von $d\epsilon/dt = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{h}^{-1}$ gemessen. Hier musste also erst eine Mindesttemperatur von 373 K überschritten werden. Ähnliche Verhältnisse ergaben sich dort auch bei anderen Proben (V090692 vs. V140494).

Bei einer bei Korthaus vermessen deviatorisch belasteten Probe ($\sigma_{dev} = 4 \text{ MPa}$) ergab eine Temperaturerhöhung von 303 K auf 383 K und einer parallel ablaufenden Erniedrigung der Gesamtporosität $\epsilon_{p,0}$ von 17,7 % auf 13,1 % eine Erhöhung der sekundären Kriechrate von $d\epsilon/dt = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{h}^{-1}$ auf $d\epsilon/dt = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{h}^{-1}$.

Aus den o.g. Untersuchungen von Lux und Korthaus ergeben sich folgende Aussagen für den sekundären Kriechbereich:

- Deviatorisch belastete Proben mit $\sigma_{dev} = 8 \text{ MPa}$ reagieren auf eine Temperaturerhöhung um 50 K mit einer Erhöhung der sekundäre Kriechrate um ca. eine Größenordnung (auf $\approx 1 \cdot 10^{-5} \text{h}^{-1}$)
- Deviatorisch belastete Proben mit $\sigma_{dev} = 4 \text{ MPa}$ reagieren auf eine Temperaturerhöhung um 80 K mit einer Erhöhung der sekundäre Kriechrate um ca. eine Größenordnung (auf $\approx 1,1 \cdot 10^{-4} \text{h}^{-1}$)
- Isostatisch belastete Proben ($\sigma_{dev} = 0 \text{ MPa}$) reagieren auf eine Temperaturerhöhung um 75 K bzw. 125 K mit einer Erhöhung der sekundäre Kriechrate um ca. eine halbe Größenordnung (auf $2,6 \cdot 10^{-5} \text{h}^{-1}$ bzw. $1,7 \cdot 10^{-4} \text{h}^{-1}$).

Das bedeutet, dass *deviatorisch belastete Proben tendenziell sensibler auf eine Temperaturerhöhung im Hinblick auf die Kriechrate reagieren als isostatisch belastete*. Diese Temperaturabhängigkeiten sind bei den in dieser Arbeit vermessen Proben im sekundären Bereich nicht festzustellen. Alle Proben besaßen eine - im Hinblick auf die Belastung von nur 2,0 MPa und niedrige Porosität unter 10 % - relativ hohe Kriechrate im sekundären Bereich zwischen $1 \cdot 10^{-5} \text{h}^{-1}$ und $3 \cdot 10^{-5} \text{h}^{-1}$ bei einer Regressionsgenauigkeit von ca. $\pm 2 \cdot 10^{-6} \text{h}^{-1}$. Das heisst, dass *im Temperaturbereich zwischen 313 K und 403 K die Temperatur einen untergeordneten Effekt auf die stationäre Kriechrate besitzt*. Unter Berücksichtigung der Regressionsungenauigkeit muss dieser Temperatureffekt kleiner als $\pm 2 \cdot 10^{-6} \text{h}^{-1}$ sein, da dieser Wert die geräte- bzw. auswertetechnisch bedingte Auflösungsgrenze darstellt. Geschwindigkeitsbestimmend für die Kriechrate wird die Anwesenheit von Salzlake und die damit verbundenen Re- und Umkristallisationsprozesse sein. Bei einem Überlagerungsdruck von 2,0 MPa und Anwesenheit eines inerten Fluids (Isooktan) ist die Kriechgrenzbedingung noch nicht erfüllt (siehe Abb. 10.1).

Die Salzlauge reduziert also die „Aktivierungsschwelle“ des Kriechens und erhöht die sekundäre Kriechrate: es werden bei $< 10\%$ porösen, mit Salzlauge durchströmten Proben dieselben Kriechgeschwindigkeiten bei gleicher Temperaturerhöhung und ähnlicher Belastung erreicht wie bei einer trockenen $> 20\%$ porösen Probe.

Kapitel 11

Zeitliche Permeabilitätsverläufe

Ziel der Untersuchungen ist es, das Permeabilitätsverhalten von Steinsalz gegenüber Laugen in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen. Hierzu wurden neben der Temperatur die Parameter wie die Salzart (A4- und A9-Salz), das Strömungsmedium und der Überlagerungsdruck variiert. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen finden sich in Tab. 11.1 und 11.2.

Als Porosität wird dort die Gesamtporosität $\epsilon_{p,0}$ bezeichnet, die nach dem pyknometrisches Verfahren (Kap.5.2.1) bestimmt wird. Als Ausgangspermeabilität eines Probenkernes wurde die absolute Permeabilität k_{abs} durch Messung mit Stickstoff bestimmt mit einem Überlagerungsdruck von 1 MPa. Die Probenkerne befanden sich dabei im ursprünglichen Feuchtezustand, d.h. sie wurden nicht künstlich getrocknet.

11.1 Verhalten bei Durchströmung mit Isooktan

Die früher durchgeführten Messungen [2, 3] hatten gezeigt, dass die Anwesenheit von Wasser als Feuchte und Salzlösung den zeitlichen Porositäts- und Permeabilitätsabfall von Steinsalzkernen beschleunigt. Es sind zwei unterschiedliche Mechanismen dieses beschleunigten Verhaltens möglich.

Die Beschleunigung des Porositätsabfalls kann aufgrund der Anwesenheit des Wassers als Porenfluid beruhen, das einen bestimmten Porenfluiddruck besitzt. Gemäß dem Coulombschen Bruchkriterium ist es dann für das mechanische Versagen von Gesteinen verantwortlich ist, indem Normalspannungskräfte, die zwei Gesteinsflächen aufeinander auswirken, durch den Porenfluiddruck kompensiert werden und vorhandene Scherspannungskräfte entlang der Gesteinsflächen dann ein Gleiten verursachen (siehe zu diesem Prozess Kap. 2.3.3).

Zum anderen kann die Beschleunigung des Porositätsabfalls durch chemisch-physikalisch Stofftransportprozesse an den Grenzflächen des Salzes zu dem Fluid bestimmt werden,

Probe	Poros. $\epsilon_{p,0}$ [%]	Perm. k_{N_2} [m ²]	Perm. k_{Lauge} [m ²]	Temp. T [°C]	Dauer t [h]	Medium	Bemerkungen
A4/3	4,69	$5,5 \cdot 10^{-15}$		90		NaCl-Lsg.	Blasenriss
A4/4	3,48	$1,9 \cdot 10^{-15}$	$6,0 \cdot 10^{-16}$	90	1800	NaCl-Lsg.	Versuch erfolgreich+ Auflösung
A4/4a	3,42	$1,3 \cdot 10^{-15}$	$2,4 \cdot 10^{-17}$	90	1000	NaCl-Lsg.	Versuch erfolgreich+ Auflösung
A4/5a	2,5		$2,0 \cdot 10^{-16}$	90	1600	NaCl-Lsg.	Versuch erfolgreich+ Auflösung
A4/6	2,3		$1,7 \cdot 10^{-17}$	90	500	NaCl-Lsg.	zu Ende Blasenriss
A4/6a	1,95		$7,0 \cdot 10^{-18}$	90	400	NaCl-Lsg.	zu Ende Blasenriss
A4/7	1,59			90		NaCl-Lsg.	Abgebrochen wg. Blasenriss

Tab. 11.1: Zusammenstellung der untersuchten A4-Proben

Probe	Poros. $\epsilon_{p,0}$ [%]	Perm. k_{N_2} [m ²]	Perm. k_{Lauge} [m ²]	Temp. T [°C]	Dauer t [h]	Medium	Bemerkungen
A9/1	7,7	$3,0 \cdot 10^{-14}$		150	800	Stickstoff	Versuch erfolgreich
A9/1b	7,7	$3,0 \cdot 10^{-14}$					Hg-poros. Untersuchungen
A9/2	6,25	$1,5 \cdot 10^{-14}$		150	800	Stickstoff	Versuch erfolgreich
A9/2b	6,12	$1,2 \cdot 10^{-14}$	$4,0 \cdot 10^{-15}$	130	1300	NaCl-Lsg.	Versuch erfolgreich
A9/3	4,7	$5,0 \cdot 10^{-15}$	$4,0 \cdot 10^{-15}$	90	1200	Isooktan	Versuch erfolgreich
A9/3a	4,73	$2,4 \cdot 10^{-15}$	$2,4 \cdot 10^{-15}$	90	900	NaCl-Lsg.	Versuch erfolgreich, Auflösung
A9/3b	4,73	$4,0 \cdot 10^{-15}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$	90	2000	NaCl-Lsg.	Versuch erfolgreich
A9/4	3,96		$1,7 \cdot 10^{-15}$	130	1000	NaCl-Lsg.	zu Ende Blasenriss
A9/4a	3,37		$2,5 \cdot 10^{-16}$	90	50	NaCl-Lsg.	Abgebrochen
A9/4b	3,34		$1,5 \cdot 10^{-15}$	90	1600	NaCl-Lsg.	Versuch erfolgreich
A9/5a	2,79	$4,0 \cdot 10^{-16}$	$2,5 \cdot 10^{-16}$	130	1250	NaCl-Lsg.	Versuch erfolgreich
A9/5b	2,78	$3,0 \cdot 10^{-16}$	$2,0 \cdot 10^{-16}$	90	700	Q-Lauge	Versuch erfolgreich
A9/6	2,54	$9,8 \cdot 10^{-16}$		90		NaCl-Lsg.	Blasenriss
A9/6a	2,32			90		NaCl-Lsg.	Blasenriss
A9/6b	2,0			90		NaCl-Lsg.	Blasenriss
A9/7	1,8	$\cdot 10^{-17}$					Untyp. k/ ϵ -Paar, kein Versuch
A9/8	1,6	$4,2 \cdot 10^{-17}$	$4,0 \cdot 10^{-17}$	90	2600	NaCl-Lsg.	zu Ende Blasenriss
A9/9	1,2						Hg-poros. Untersuchungen

Tab. 11.2: Zusammenstellung der untersuchten A9-Proben

indem durch Drucklösung Materie an ausgezeichneten Orten aufgelöst wird und die Festkörpermatrix kompaktiert (Kap. 3.4).

Um diese beiden Mechanismen bei der Kompaktion von Steinsalzkerne voneinander zu trennen, wurden Permeabilitäts-Porositäts-Messungen mit dem gegenüber Steinsalz inerten Strömungsfluid Isooktan durchgeführt. Isooktan ist gegenüber Wasser unpolar und besitzt kein Hydratisierungsvermögen gegenüber Na^+ -Ionen und Cl^- -Ionen.

In Abb. 11.1 sind die Ergebnisse eines Durchströmungsversuches mit Isooktan dargestellt. Der Versuch wurde bei einer Temperatur von 90°C mit einem konstantem Überlagerungsdruck von 2 MPa durchgeführt. Die Porosität nimmt innerhalb der ersten 10 h um 0,1 % ab, um dann auf einem nahezu konstantem Wert zu verharren. Die Permeabilität ändert sich während dieses Zeitraums nicht. Nach der Erhöhung des Überlagerungsdruckes auf 4,0 MPa nehmen sowohl die Permeabilität als auch die Porosität geringfügig ab und bleiben zunächst auf einem relativ konstantem Niveau. Das leichte Ansteigen der Gesamtporosität zum Ende des Versuches ist auf eine Messwertkorrektur zurückzuführen. In der Realität ändert sich die Gesamtporosität nicht mehr; dieses Verhalten ist vergleichbar mit dem Porositäts-Permeabilitäts-Verhalten von getrockneten Salzproben [2, 3].

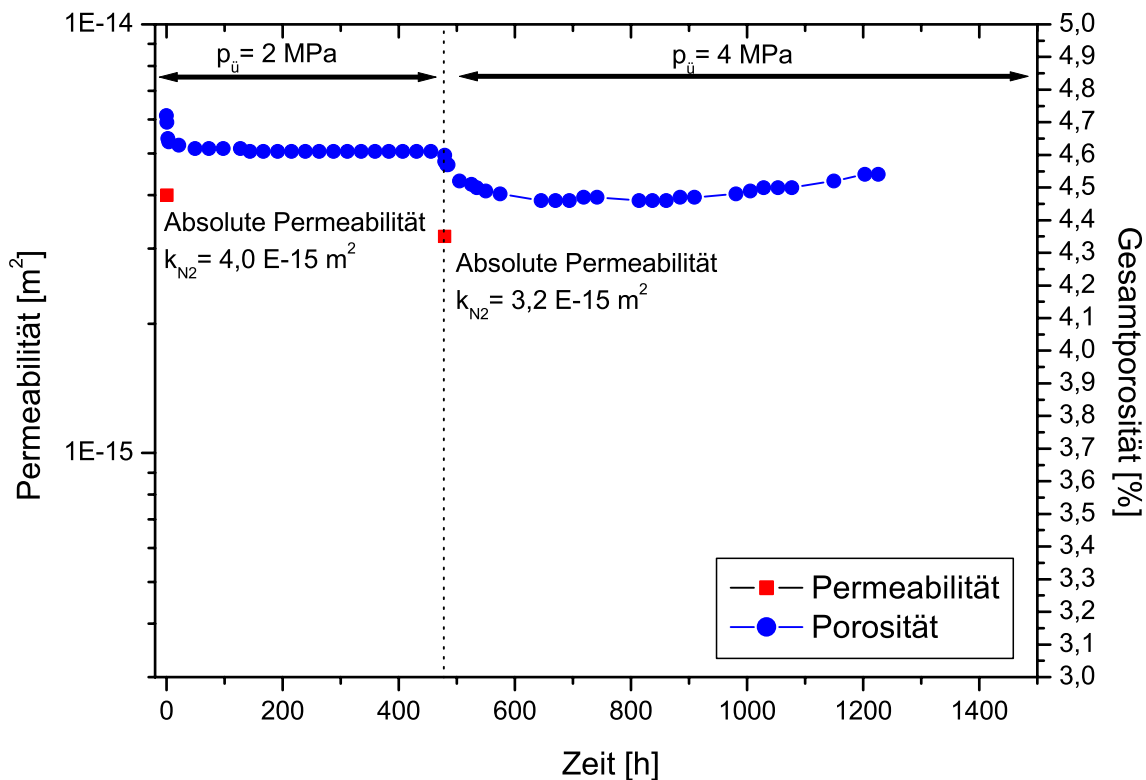


Abb. 11.1: Zeitliche Porositäts- und Permeabilitätsänderung der Probe A9/3 beim Durchströmen mit inertem Isooktan bei 90°C .

Mit diesem Versuch konnte gezeigt werden, dass die Porositätsabnahme durch Kriechen

und Bruch und die damit verbundene Permeabilitätsabnahme *nicht* durch teilweises Kompensieren der Normalspannungen (Reibungsgleiten) durch das unter Druck stehende Strömungsfluid verursacht wird. Vielmehr muss der Prozess der Porositätsabnahme primär auf chemisch-physikalische Stofftransportprozesse (Mechanismen der Drucklösung) an den Grenzflächen der Salzkristalle zurückzuführen sein.

Das zeitliche Abfallen von Permeabilität und Porosität durch Reibungsgleiten ist gegenüber den folgenden Permeabilitäts-Porositäts-Änderungen bei den Laugenversuchen vernachlässigbar gering.

11.2 Verhalten bei Durchströmung mit Salzlaugen

Die Modellsalzkerne werden bei erhöhten Temperaturen und einem versuchsspezifischen Überlagerungsdruck mit NaCl-Salzlösung durchströmt und der zeitliche Verlauf der Permeabilität k sowie die zeitliche Volumenabnahme der Salzprobe aufgenommen. Aus der Volumenabnahme der Probe wird unter Annahme von Massekonstanz die Abnahme der Gesamtporosität errechnet. Der Vergleich der Massen der Salzkerne vor und nach dem Durchströmen bestätigt eine ungefähre Massekonstanz. Bei diesen gravimetrischen Untersuchungen muss berücksichtigt werden, dass sich direkt nach dem Ausbau des Salzkernes aus dem Autoklaven im feuchten Zustand noch Salzlake in den Poren des Salzkernes befindet. Durch Trocknen im Vakuum bei erhöhten Temperaturen wird die Restfeuchte ausgetrieben und über die Massedifferenz beim Trocknen kann abgeschätzt werden, welche Menge NaCl als auskristallisierter Feststoff verbleibt.

Bei den A9-Salzkernen konnte Massekonstanz festgestellt werden, wodurch es gerechtfertigt war, aus der Änderung des Volumens die Änderung der Gesamtporositäten zu bestimmen (Kap.8.4.4). Bei A4-Salzkernen wurde hingegen eine Abnahme der Masse der Salzkerne gemessen, wodurch eine Gesamtporosität aus der Volumenänderung nicht sinnvoll berechnet werden konnte. Bei solchen Proben wurde statt einer Auftragung der Gesamtporosität auf der sekundären Ordinate eine Auftragung der relativen Volumenänderung $\Delta V/V_0$ gewählt. Bei den A4-Salzproben wurde trotz Auflösung eine Abnahme der Permeabilität gemessen. Das ist insofern ungewöhnlich, da mit einer Auflösung der Festkörper-Matrix eine Vergrößerung der Hohlraumvolumens einhergeht, wodurch theoretisch eine Permeabilitätszunahme naheliegend ist. Da aber gleichzeitig der Überlagerungsdruck auf die Probe einwirkt, kommt es bei Auflösung und Bildung von intrinsischen Hohlräumen zur simultanen Konvergenz, d.h. durch Kompaktion werden die entstehenden Hohlräume durch die nachrückenden Kristalle der Festkörpermatrix ausgefüllt. Effektiv werden die Transportporen verringert und die Permeabilität sinkt (Kap.11.4).

Es wurde nur ein Permeabilitäts-Porositäts-Versuch mit Q-Lauge durchgeführt, da eine extreme Korrosionsbelastung auf das Material der Versuchsanlage wirkte.

Bei dem Durchströmungsversuch eines A9-Salzkerns mit Q-Lauge fällt auf, dass die Porosität zwar etwas abnimmt, die Permeabilität jedoch einen konstanten Wert beibehält.

Hier könnte partielle Auflösung der Salzmatrix und Aufweitung der Strömungskanäle die Abnahme der Permeabilität infolge Kompaktion kompensieren.

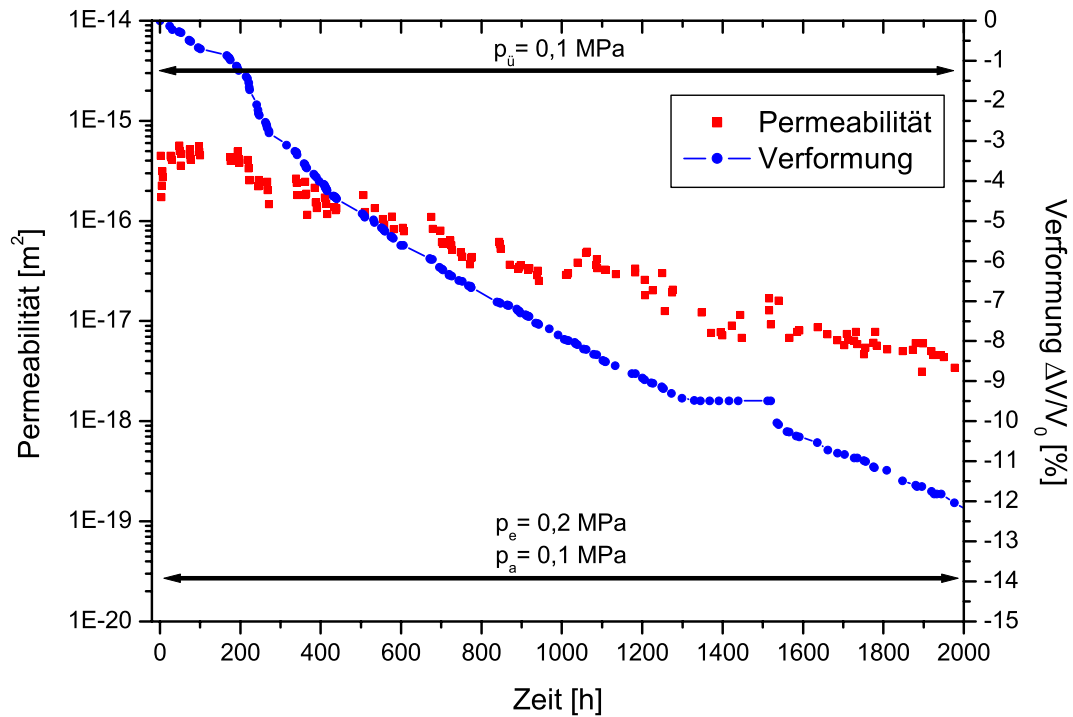


Abb. 11.2: Zeitliche Permeabilitätsänderung und Verlauf der relativen Volumenverformung der Probe A4/4 beim Durchströmen mit NaCl-Lauge bei 90°C.

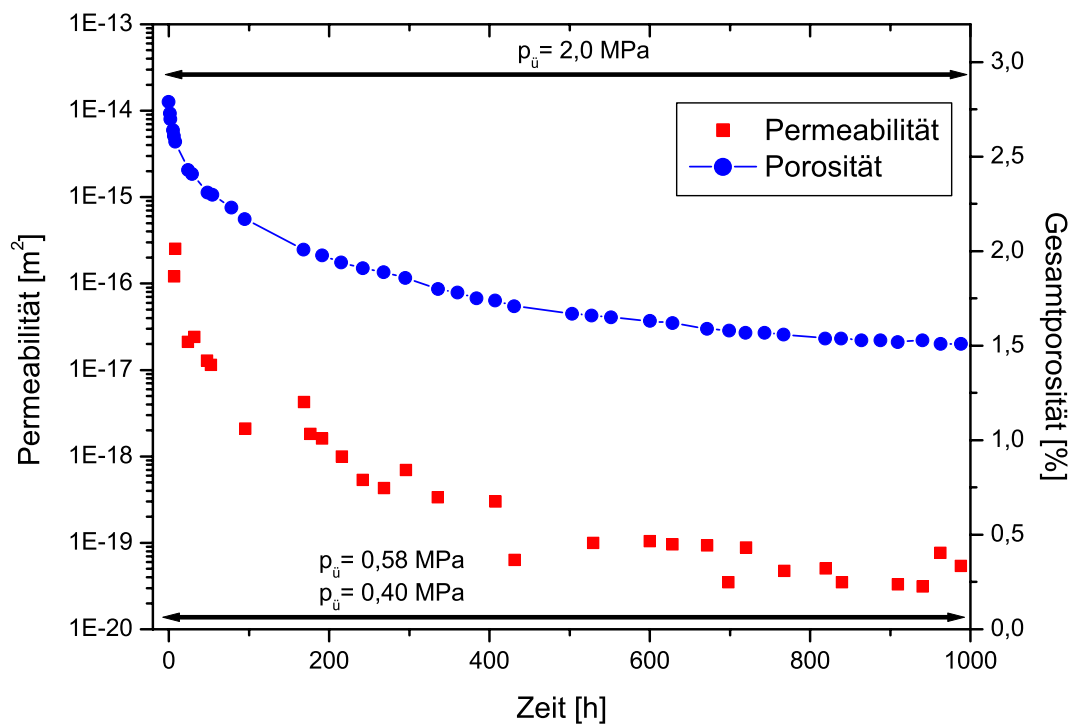


Abb. 11.3: Zeitliche Porositäts- und Permeabilitätsänderung der Probe A9/5a beim Durchströmen mit NaCl-Lauge bei 130°C.

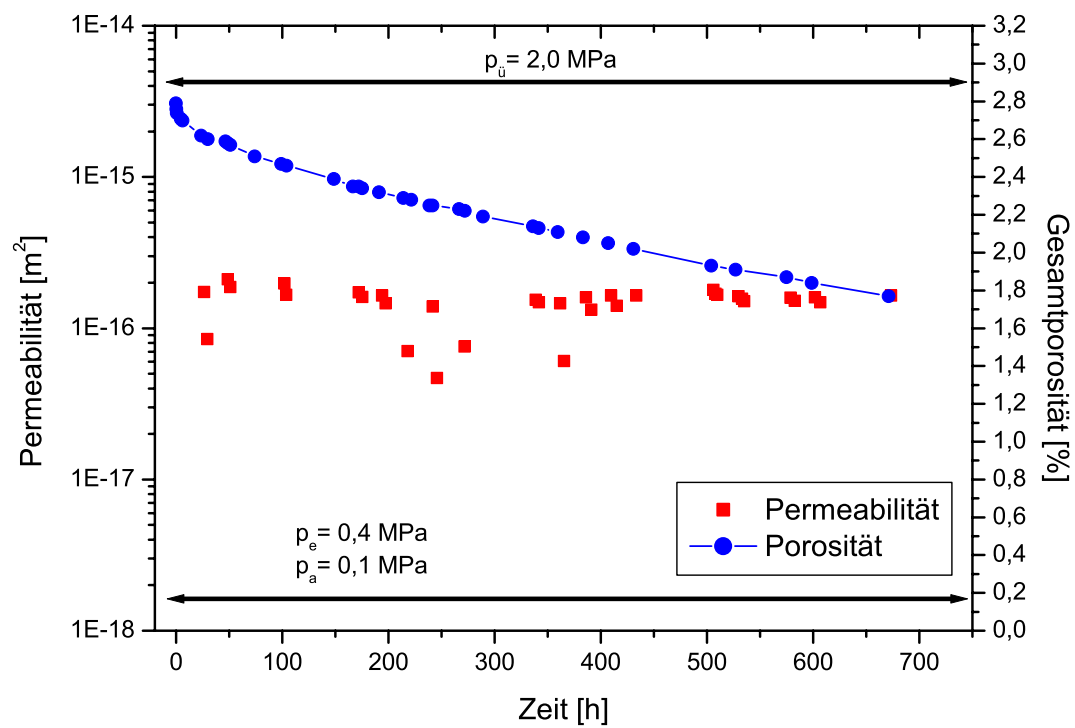


Abb. 11.4: Zeitliche Porositäts- und Permeabilitätsänderung der Probe A9/5 beim Durchströmen mit Q-Lauge bei 90°C .

11.3 Zeitliche Änderung der Permeabilitäten bei A9-Salzen

Die Laugen-Permeabilität k_{Laug} ¹ bei Steinsalzproben wurde bestimmt, indem der Volumenstrom (130°C-Laugenversuches) bzw. der Massenstrom (90°C-Laugenversuche) der aus der Probe permeierten Lauge gemessen wird. Die Berechnung von k_{Laug} geschieht bei einem Volumenstrom als Messgröße nach

$$k_{Laug} = \frac{V_a}{A} \eta(T) \frac{L}{p_e - p_a} \quad (11.1)$$

bzw. mit einem Massenstrom als Messgröße nach

$$k_{Laug} = \frac{m_a}{A} \frac{\eta(T)}{\rho_{Laug}} \frac{L}{p_e - p_a} \quad (11.2)$$

Alle Messgrößen sind in Einheiten nach SI einzusetzen. Die Werte der dynamischen Viskosität bzw. Dichte der Salzlösung wurden bei den versuchsspezifischen Temperaturen separat analytisch bestimmt (siehe Kap. 7).

Die Permeabilitätsmessungen wurden in Mehrstufenversuche bei 90°C und 130°C durchgeführt, die Überlagerungsdrücke betrugen 2,0 MPa, 4,0 MPa und 10,0 MPa, die immer in aufsteigender Reihenfolge durchfahren wurden. Die zeitliche Länge einer Druckhaltestufe bemaß sich dabei an dem individuellen Verhalten der betreffenden Proben wie z.B. die Ausprägung und der Verlauf der primären/sekundären Kriechbereiche und der gekoppelte Permeabilitätsverlauf. Die zeitliche Dauer der Versuche variierte zwischen 1000 h und 2600 h.

Zunächst wird nur die zeitliche Permeabilitätsänderung der ersten Druckhaltestufe bei 2,0 MPa ausgewertet, da dieser Änderungsprozess von einem definierten bzw. reproduzierbaren Ausgangszustand des Steinsalzgefüges (keine Rekristallisation oder andere morphologische Veränderungen des Steinsalzgrus als Verfüllmaterial) der Probe ausgehen kann. Es wird ferner angenommen, dass sich nach Verfüllen von Kavernen im Salzgebirge ein Gebirgsdruck von wenigstens 2,0 MPa aufbauen kann, bevor es zu einem Laugendurchbruch kommt. In diesem Abschnitt werden nur Steinsalzproben der Teufe 900 m untersucht, deren Zusammensetzung reinem Steinsalz (ca. 97 Gew.-%) und Anhydrit (ca. 3 Gew.-%) entspricht (siehe Kap. 7.1).

Die Auswertung und Bildung von Kennzahlen zur Charakterisierung erfolgt dabei in Anlehnung an Müller-Lyda [94]. Hierbei wird ein Potenzgesetz für den Zusammenhang zwischen k_{Laug} und t in der Form $k_{Laug} \sim t^b$ benutzt. Durch Logarithmieren dieser Relation erhält man einen linearen Zusammenhang zwischen $\log(k_{Laug})$ und $\log(t)$, dessen Proportionalitätskoeffizient b ist. Dieser Zusammenhang bestätigt sich zumindest in einem weiten

¹Die spezifische Laugenpermeabilität k_{Laug} ist gleichzeitig absolute Permeabilität k_{abs} , da Lauge allein das durchströmende Medium ist.

Bereich in der doppellogarithmischen Auftragung dieser Größen, wobei dieser Relation kein bekanntes physikalisches Modell zugrunde liegt, sondern vielmehr den Charakter einer „Anpassungsfunktion“ besitzt. Der Proportionalitätskoeffizient b ist eine Funktion der Variablen σ bzw. $p_{\text{Ü}}$, T usw. [94].

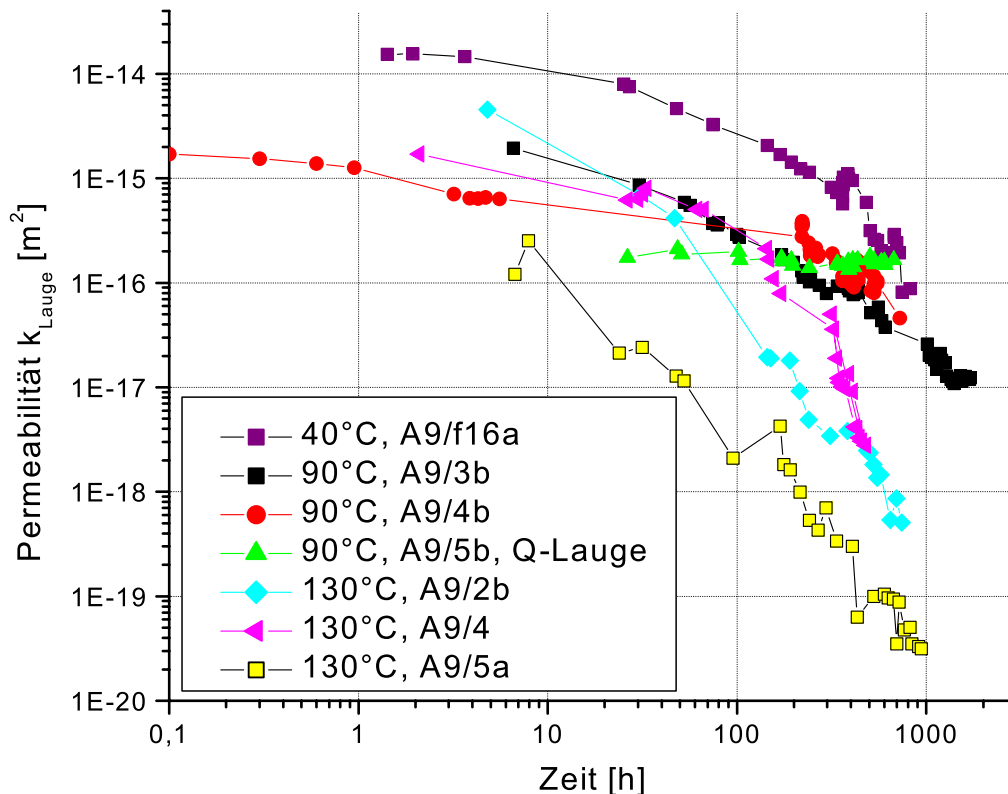


Abb. 11.5: Zeitabhängige Permeabilität der mit NaCl-Lauge durchströmten Salzproben unter einem Überlagerungsdruck von 2,0 MPa bei verschiedenen Temperaturen, 1. Druckstufe von Mehrstufenversuchen

In der doppellogarithmischen Auftragung der Messwerte (Abb. 11.5) erkennt man, dass die Permeabilitäten der Salzproben mit höheren Temperaturen schnell geringere Permeabilitätswerte (drei Größenordnungen innerhalb 1000 h) annehmen bei vergleichbaren Ausgangspermeabilitäten. Bei der Durchströmung mit Q-Lauge ist hingegen kein Permeabilitätsabfall zu beobachten (Analoges Verhalten bei A4-Permeabilitätsuntersuchungen). Nicht aufgetragen sind Messungen mit Isooktan als durchströmendes Medium, bei denen ebenfalls keine Abnahme der Permeabilität über die Zeit festgestellt wurde.

Diese experimentell gewonnenen Werte werden in Microcal Origin[®] durch die Funktion $f(t) = a \cdot t^b$ durch eine NLSF-Routine (Nonlinear Least Square Fit), die auf dem Levenberg-Marquardt-(LM)-Algorithmus basiert, regressiert; es werden in Anlehnung an [94] nur Permeabilitäten bei Zeiten > 100 h berücksichtigt, da dort die Streuung der Werte

geringer ist. Die erhaltenen Parameter a und b werden zusammen mit den Versuchsparametern in der nachfolgenden Tab. 11.3 eingetragen, um qualitativ eine mögliche Korrelation zu überprüfen. Hierbei interessiert besonders der Parameter „Schließzeit“, per definitionem die extrapolierte Schließzeit, bei der der durchlässige Salzgrus die Permeabilität k_{abs} des natürlichen Steinsalzes von 10^{-21}m^2 erreicht. Dieser Wert wurde an erbohrten Salzproben aus ungestörten Bereichen im Älteren Steinsalz des Salzbergwerk Asse bestimmt.

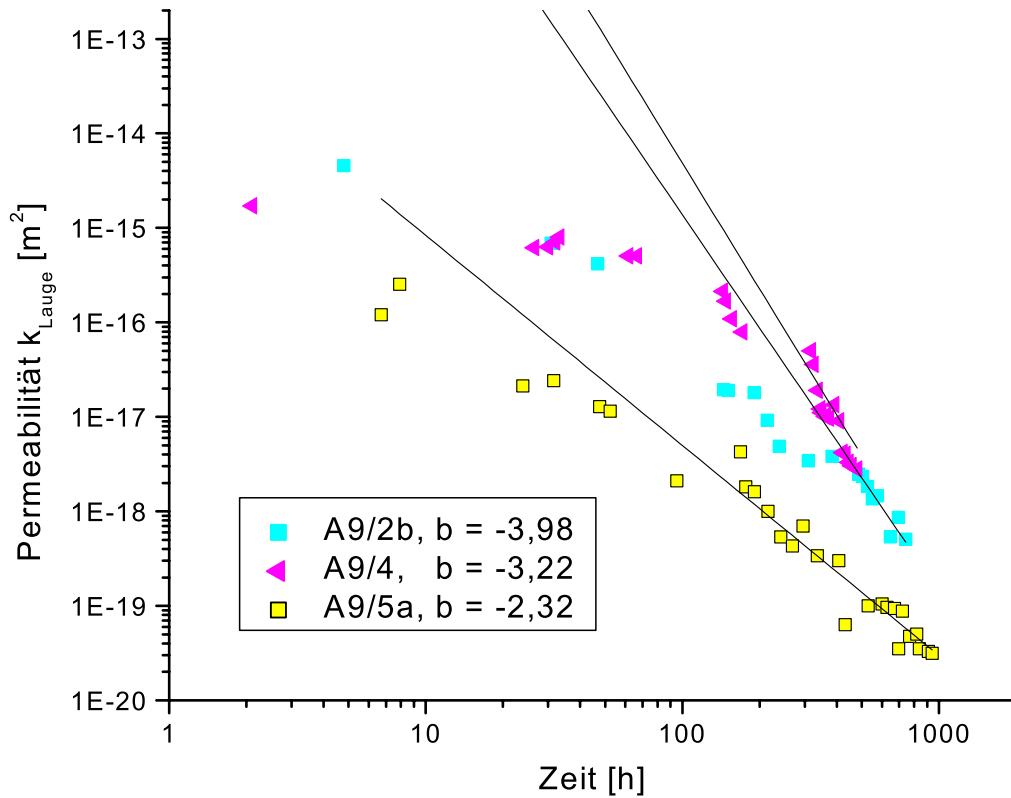


Abb. 11.6: Zeitliche Permeabilitätsabnahme der Salzproben bei 130°C unter Durchströmung mit NaCl-Lauge bei 2,0 MPa Überlagerungsdruck. Die regressierten Ausgleichsgraden wurden für die Messwerte mit $t > 200 \text{ h}$ bestimmt

Die Parameter in Tab. 11.3 haben folgende Bedeutung:

- T als Temperatur bei Versuchsdurchführung
- $\epsilon_{p,0}$ als Gesamtporosität zu Beginn des Versuches
- p_e als axialer Eintrittsdruck des Fluids in die Probe
- p_{mittel} als mittlerer Porendruck $p_e + (p_e - p_a)/2$

Versuch	T [°C]	$\epsilon_{p,0}$ [%]	p_e [%]	p_{mittel} [MPa]	$p_{\text{ü,eff}}$ [MPa]	a [m ² h ⁻¹]	b	χ^2 / R^2	k_{abs,N_2} [m ²]	$t_{k=E^{-21}m^2}$ [a]
A9/f16a	40	5,4	0,18	0,14	1,86	1,7E-9	-2,46	3E-32/0,77	-	11
A9/3b	90	4,7	0,2 u. 0,6	0,15 u. 0,35	1,985 u. 1,965	1,1E-13	-1,23	9E-35/0,97	4,0E-15	379
A9/4b	90	3,7	0,35	0,23	1,77	1,1E-12	-1,51	2E-33/0,79	-	109
A9/5b Q	90	2,8	0,4	0,25	1,75	-	-	-	3,0E-16	∞
A9/2b	130	6,1	0,6	0,48	1,52	1,3E-7	-3,98	4E-38/0,95	1,2E-14	0,4
A9/4	130	3,9	0,5	0,45	1,55	1,64E-9	-3,22	3E-34/0,93	-	0,7
A9/5a	130	2,8	0,58	0,49	1,51	2,7E-13	-2,32	1E-38/0,92	4,0E-16	0,5

Tab. 11.3: Auswertung des Permeabilitätsverhalten der 1. Druckhaltstufe bei 2,0 MPa, bei Probe A9/3b wurde der Eintrittsdruck nach 700 h erhöht. Für einige Proben wurden vor dem Laugenversuch Stickstoffpermeabilitäten k_{abs,N_2} bestimmt

- $p_{\text{ü,eff}}$ als mittlerer effektiver Überlagerungsdruck, Differenz aus Überlagerungsdruck $p_{\text{ü}}$ und mittl. Porendruck p_{mittel} ²:

$$p_{\text{ü,eff}} = p_{\text{ü}} - p_{\text{mittel}} \quad (11.3)$$

- a, b als Fitparameter der Potenzfunktion
- χ^2 als reduziertes Chi-Quadrat
- R^2 als Korrelationskoeffizient
- $t_{k=E^{-21}m^2}$ als extrapolierte Schließzeit.

Aus Tab. 11.3 geht hervor, dass die 130°C-Proben gegenüber den 90°C-Proben bei einer integralen Betrachtung niedrigere Schließzeiten besitzen (10^{-1} a vs. 10^2 a). Allerdings lassen sich die Parameter des 40°C-Versuches nicht in die oben festgestellte Reihenfolge integrieren. Zur Beurteilung der „Güte“ (Reliabilität) des Versuchs A9/f16a wird ein Vergleich mit drei weiteren 40°C-Versuchen aus [3] angestellt:

²In diversen Arbeiten zur Geologie wird der mittlere Porendruck p_{mittel} mit einem Parameter $0,1 < s < 1,0$ in o.g. Relation gewichtet ($s \cdot p_{\text{mittel}}$).

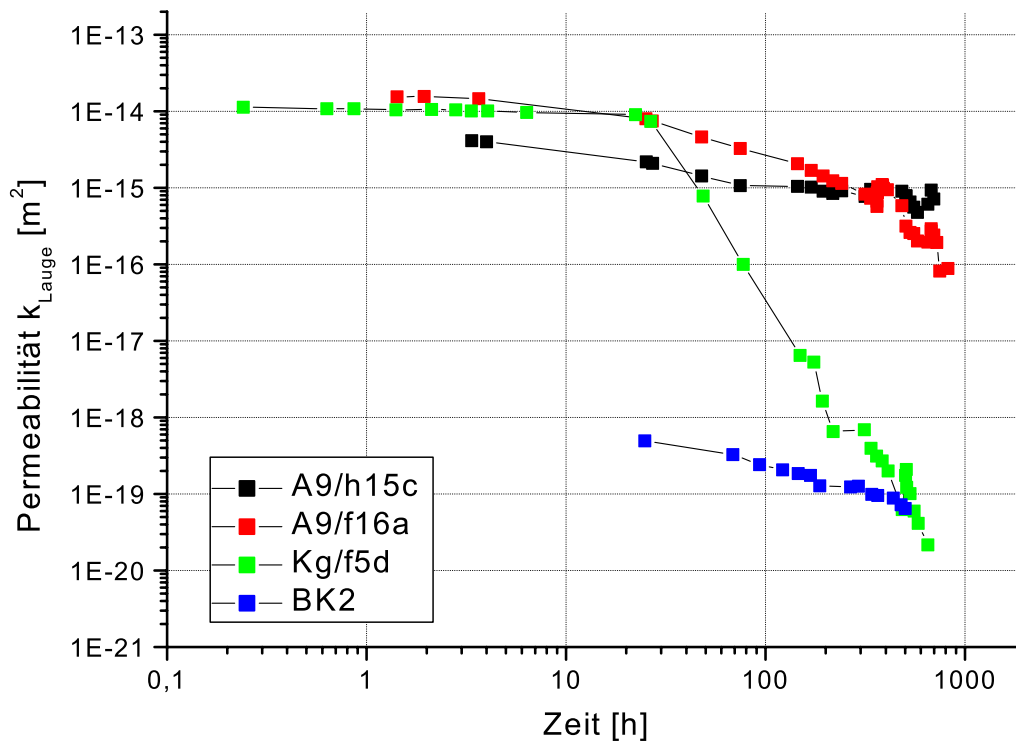


Abb. 11.7: Zeitabhängige Permeabilität bei der Durchströmung mit Salzlauge bei 40°C aus [3]. A9/h15c ist eine bei 150°C heissgepresste Salzprobe, A9/f16a ist bei Raumtemperatur (RT) vorkompaktiert worden, beide Proben wurden aus Salzgrus der Teufe 900 m hergestellt. Die Probe Kg/f5d ist ein Modellsalzkörper aus reinem NaCl (bei RT gepresst); BK2 ist ein Bohrkern, der aus dem Bergwerk ASSE aus 750 m stammt. Die ersten drei Proben besitzen fast gleich Ausgangsporositäten.

Aus der graphischen Darstellung der 40°C-Laugenversuche von [3] wird deutlich, dass diese Versuche bei annähernd gleicher Ausgangsporosität/Ausgangsporeabilität eine relativ große Streuweite im Permeabilitätsverhalten besitzen und die extrapolierten Schließzeiten bei 40°C nur bedingt verwertbar sind. Bei Ausschließen von systematischen Fehlern bei den Messungen könnte die Beobachtung, dass Proben innerhalb derselben Salzzusammensetzung (A9) stark unterschiedliches Verhalten bei höheren Versuchszeiten besitzen (und dadurch die Varianz dieser Versuche sehr hoch ist), auf -statistisch mögliche- inhomogene Zusammensetzungen innerhalb der Proben zurückgeführt werden.

In Abb. 11.8 werden zu der ersten Druckstufe zusätzlich die Permeabilitätsabnahme der zweiten (t_2) bzw. dritten (t_3) Stufe bei Proben, die in Mehrstufenversuchen untersucht wurden, dargestellt.

Man erkennt, dass sich durch Erhöhung des Überlagerungsdruckes auf 4,0 MPa bzw. 10,0 MPa die Permeabilitätsverläufe bei ca. 2000 h annähern und zusammenfallen und

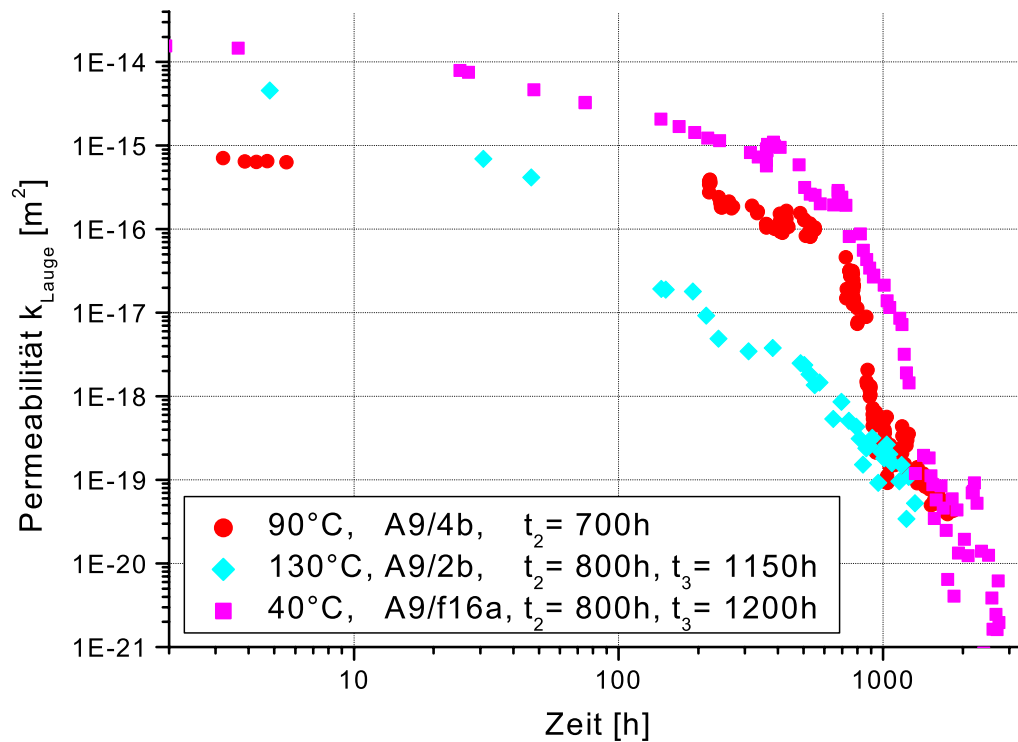


Abb. 11.8: Zeitabhängige Permeabilität um die zweite (bei t_2 und $p_{\text{Ü}} = 4,0 \text{ MPa}$) und dritte (bei t_3 und $p_{\text{Ü}} = 10,0 \text{ MPa}$) Druckstufe ergänzt. Die Permeabilitätsverläufe treffen sich bei ungefähr 1000 h.

zu einheitlichen Schließzeiten tendieren.

Aus den Ausführungen dieses Kapitels ist deutlich geworden, dass *die Temperatur auf den Permeabilitätsverlauf einen deutlichen Einfluss besitzt, da der zeitliche Permeabilitätsverlauf bei höheren Temperaturen schneller abnimmt als bei niedrigen Temperaturen* (Abb. 11.5); die extrapolierten Schließzeiten müssen hinsichtlich ihrer Aussagefähigkeit kritisch überprüft werden (Anpassungsgenauigkeit, Probenheterogenitäten, etc.). Bei der Durchströmung der Probe A9/5b mit Q-Lauge trat keine Permeabilitätsabnahme auf.

Das zeitliche Permeabilitätsverhalten vereinheitlicht sich allerdings bei Erhöhung des Überlagerungsdruckes in der zweiten und dritten Stufen des Mehrstufenversuches (Abb. 11.8), indem sich die Proben unabhängig ihrer temperaturbeeinflussten „Vorgeschichte“ relativ schnell verschließen.

11.4 Zeitliche Änderung der Permeabilitäten bei A4-Salzen

Die Permeabilitätsmessungen an A4-Salzen wurden in Mehrstufenversuchen bei 1,0 MPa, 2,0 MPa und 4,0 MPa bei Temperaturen von 90°C und 130°C durchgeführt. Die A4-Salze unterscheiden sich von den A9-Salzen durch Anwesenheit mehrerer mineralogischer Nebenphasen (Polyhalit, Kieserit, Syngenit, Glaserit, Astrakanit, Glauberit; insgesamt < 2,5 Massen-%, siehe Kap. 7.1)

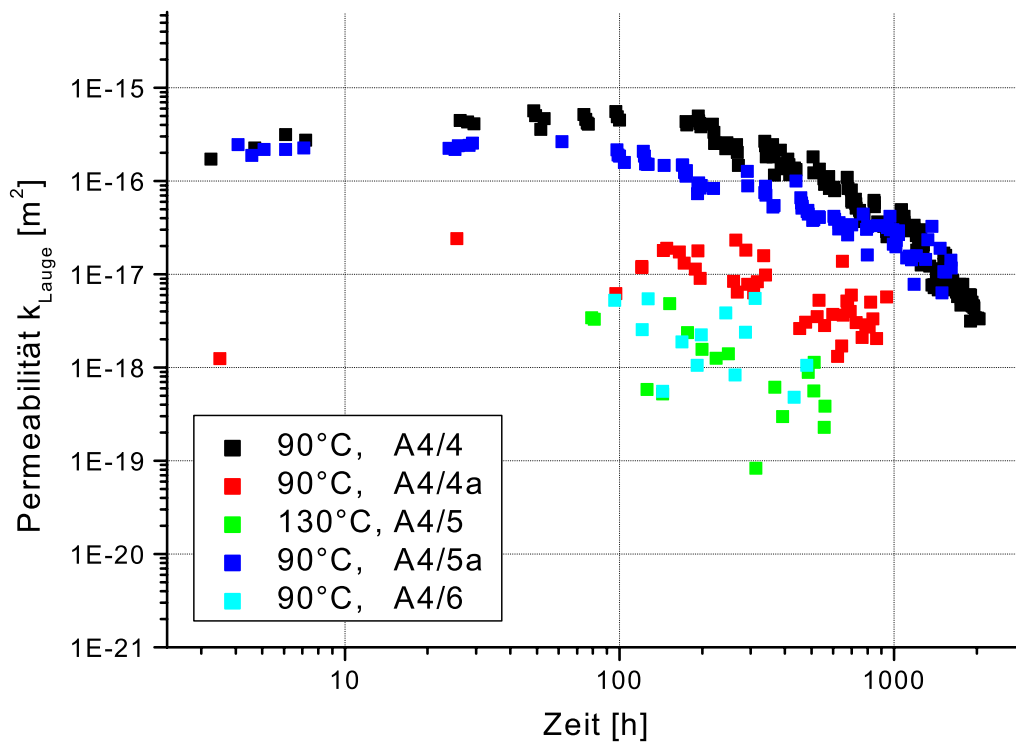


Abb. 11.9: Zeitliche Permeabilitätsabnahme der A4-Salzproben bei 90°C/130°C unter Durchströmung mit NaCl-Lauge bei 1,0 (nur A4/4 und A4/4a) und 2,0 MPa Überlagerungsdruck

Zu erkennen ist die Zunahme der Permeabilität innerhalb der ersten 100 h und das nachfolgende Absinken; das Absinken geschieht analog zum Permeabilitätsverhalten der A9-Proben (siehe Abb. 11.9 z.B. Proben A9/3b und A9/4b). Das relativ starke „Rauschen“ der Messwerte der niedrigporösen Proben ist gerätetechnisch bzw. versuchsspezifisch bedingt (z.B. auftretende Leckagen, Temperaturschwankungen der Raumtemperatur).

Um extrapolierte Schließzeiten zu bestimmen werden die Messdaten ab ca. 100h wiederum mit der Potenzfunktion $f(t) = a \cdot t^b$ in Microcal Origin regressiert und die erhaltenen Anpassungsparameter mit den Versuchsparametern in Tab.11.4 eingetragen.

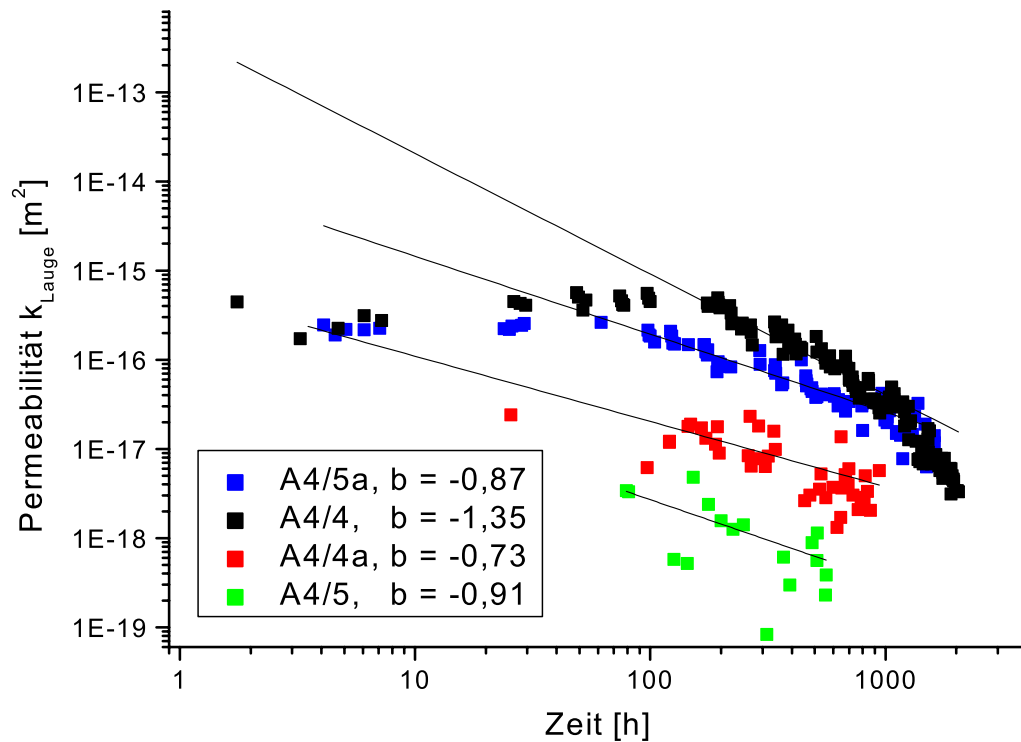


Abb. 11.10: Zeitliche Permeabilitätsabnahme der A4-Salzproben. Die regressierten Ausgleichsgeraden wurden für die Messwerte mit $t > 100$ h bestimmt.

Versuch	T [C]	$\epsilon_{p,0}$ [%]	p_e [%]	p_{mittel} [MPa]	$p_{u,\text{eff}}$ [MPa]	a [m ² h ⁻¹]	b	χ^2/R^2	k_{abs,N_2} [m ²]	$t_{k=E^{-21}m^2}$ [a]
A4/4	90	3,5	0,2	0,15	0,85	4,6E-13	-1,35	7E-34/0,90	-	298
A4/4a	90	3,4	0,2	0,15	0,85	5,9E-16	-0,73	2E-35/0,52	1,4E-15	9170
A4/5	130	2,6	1,0	0,7	1,4	1,7E-16	-0,91	1E-36/0,45	2,0E-16	64
A4/5a	90	2,5	0,25	0,175	1,825	21,1E-14	-0,87	2E-34/0,91	-	14145
A4/6	90	2,3	0,25	0,175	1,825	-	-	-	-	-
A4/6a	90	1,9	0,25	0,175	1,825	-	-	-	-	-

Tab. 11.4: Auswertung des Permeabilitätsverhalten von A4-Salzproben bei Durchströmung mit Salzlauge

Die Schließzeiten der A4-Proben sind in Gegensatz zu den A9-Proben sehr viel höher. Insgesamt wurde bei den A4-Proben stark zerklüftete Bereiche (Kap. 9.5.2), sowie eine starke Volumenabnahme infolge partieller Auflösung beobachtet. Durch Auflösung bei relativ niedrigen Überlagerungsdrücken verringert sich die Permeabilität nur sehr langsam.

Die bestimmten Schließzeiten dienen nur als Anhaltswerte, da insgesamt die Korrelation der Messwerte mit den regressierten Werten niedrig ist.

Nicht durchgeführt wurden Mehrstufenversuche. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass sich die A4-Salzproben analog zu den A9-Versuchen relativ schnell verschließen werden.

Kapitel 12

Permeabilitäts-Porositäts-Korrelationen

12.1 Korrelation bei A9-Salze

Da während der Mehrstufenversuche sowohl die Permeabilitätsänderung k_{Laug} als auch die Volumenänderung der Salzproben gemessen wurden, kann unter Annahme von Massenkonzanz der Salzprobe aus der Volumenänderung die zeitliche Änderung der Gesamtporosität $\epsilon_{p,0}$ bestimmt werden (Kap. 8.4.4).

12.1.1 Auftragung der Messwerte

Zu jeweils gleichen Zeitpunkten während eines Versuches wurden die Wertepaare der aktuellen Laugenpermeabilität und der Gesamtporosität doppellogarithmisch aufgetragen. Die doppellogarithmische Auftragung wurde dabei in Anlehnung an die Konventionen der GRS¹ [95, 96] vorgenommen, bzw. leiten sich auch aus allgemeinen Überlegungen zu Transport in Abhängigkeit der Geometrie eines durchströmten Körpers ab, in denen der Permeabilitäts-Porositäts-Korrelation ein Potenzgesetz der Form $k = A \cdot \epsilon^m$ zugeordnet wird (Kap. 6). Durch Logarithmieren wird ein linearer Zusammenhang zwischen $\log(k)$ und $\log(\epsilon)$ erhalten: $\log(k) = m \cdot \log(\epsilon) + \log(A)$. Durch eine doppellogarithmische, graphische Auftragung kann überprüft werden, ob die angenommene Potenzfunktion Gültigkeit besitzt.

Für die Auswertung der Permeabilitäts-Porositäts-Korrelation werden als Bezugswerte die absoluten Stickstoff-Permeabilitäten der Salzkerne vor der Durchströmung mit Salzlauge in Abb. 12.1 (Eigene Gasmessungen) zugrunde gelegt, die mit der Potenzfunktion $k_{abs,N2} = 1,09 \cdot 10^{-9} \cdot \epsilon^{4,1}$ beschrieben werden kann. Als Vergleich der experimentell bestimmten Messwerte dient ferner die Relation $k_{abs,N2} = 7,00 \cdot 10^{-9} \cdot \epsilon^{5,3}$ für feuchten Salzgrus, die in [96] dokumentiert und in Abb. 12.1 (Feuchter Salzgrus) aufgetragen wird.

In Abb. 12.1 wird deutlich, dass die Messwerte der experimentell bestimmten Permeabilitäts-Porositäts-Korrelation mit Ausnahme des Q-Laugenversuches unter denen der Messungen

¹Gesellschaft für Reaktorsicherheit

der Gaspermeabilitäten bleiben, d.h. dass mit abnehmender Porosität die Laugenpermeabilitäten geringer sind als die Stickstoffpermeabilitäten (bei 100% iger Sättigung der Salzkerne mit Lauge). Dabei sind keine signifikanten Abhängigkeiten von der Temperatur bzw. Anfangsporosität zu beobachten. Die qualitativen Verläufe der Messwerte zeigen jedoch unstetiges Verhalten: es existieren Permeabilität-Porositäts-Korrelationen, die zunächst relativ flache Verläufe besitzen und plötzlich stark abfallen, und solche Korrelationen, die zunächst steile Verläufe zeigen und dann flacher werden. (In Abb. 12.1 werden diese Verläufe der Messwerte mit qualitativ angenäherten Geraden deutlich gemacht). Das unstetige Verhalten tritt immer dann auf, wenn während des Versuches der Kompaktionsdruck erhöht wird. Damit ist deutlich, dass das Permeabilitäts-Porositätsverhalten sehr stark vom Kompaktionsdruck bzw. Spannungszustand abhängt.

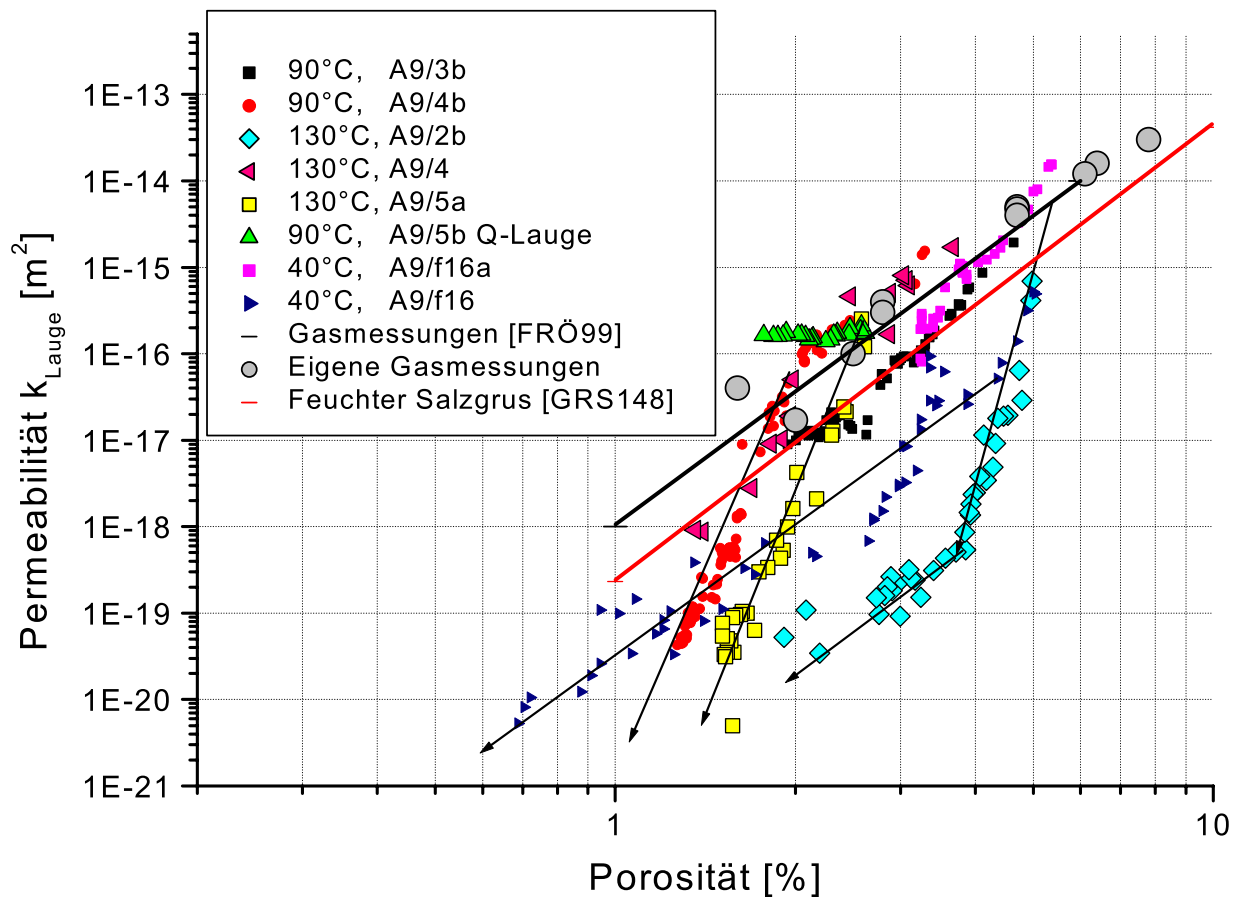


Abb. 12.1: Permeabilität-Gesamtporosität-Korrelation von A9-Salzproben bei verschiedenen Temperaturen. Als Referenzmessungen dienen Stickstoff-Messungen der absoluten Permeabilität der Ausgangsprobenkerne. Es werden qualitative Verläufe von Geraden eingezeichnet, um das prinzipielle Verhalten der Relationen zu verdeutlichen.

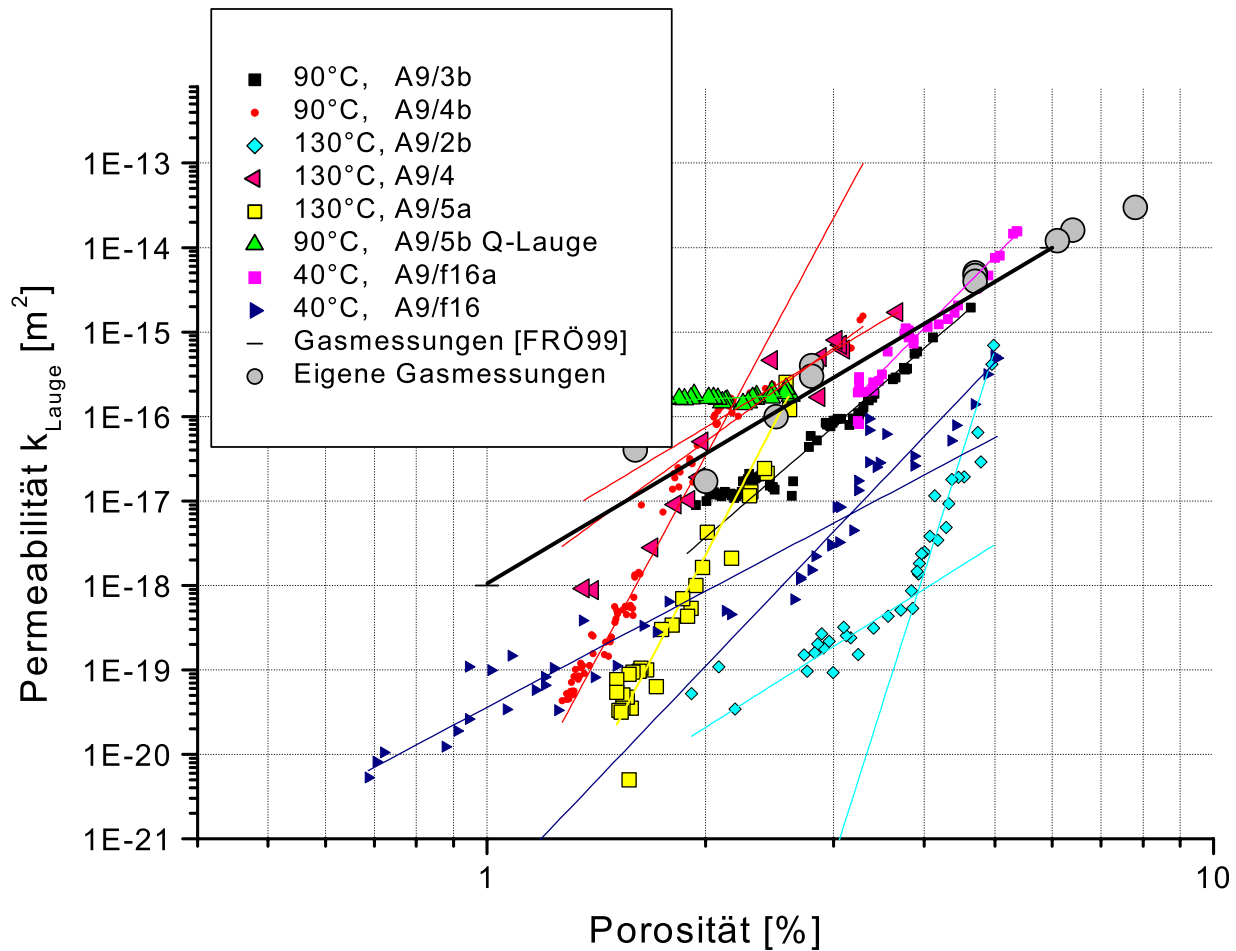


Abb. 12.2: Permeabilitäts-Porositäts-Korrelation von A9-Salzproben mit regressierten Geraden

12.1.2 Auswertung der Messwerte

Um dieses Verhalten zu quantifizieren bzw. Abhängigkeiten untereinander zu identifizieren, werden die Messwerte in Microcal Origin[©] durch die Funktion

$$k_{Lauge} = f(\epsilon) = A \cdot \epsilon^m \quad (12.1)$$

in einer NLSF-Routine (basierend auf dem LM-Algorithmus) regressiert und die Parameter als m gegen $\log(A)$ in einem Koordinatensystem aufgetragen (Abb. 12.3). In der durch Logarithmierung linearisierten Darstellung o.g. Relation als

$$\log(k_{Lauge}) = \log(A) + m \log(\epsilon) \quad (12.2)$$

Autor	Quelle	Trocken kompaktierter Salzgrus	Feucht kompaktierter Salzgrus
Eigene Messungen	[6]	$[m = 4,1 \log(A) = -9,0]$	-
GRS	[96]	$[m = 3,8 \log(A) = -9,9]$	$[m = 5,3 \log(A) = -8,1]$
Cinar	[71]	$[m = 4,3 \log(A) = -8,4]$	$[m = 5,0 \log(A) = -7,9]$

Tab. 12.1: Referenzwerte für m und $\log(A)$ von Salzgrus

wird deutlich, dass der Potenzexponent m gleichzeitig die Steigung $\frac{d k_{Lauge}}{d \epsilon}$ im Permeabilitäts-Porositäts-Diagramm und $\log(A)$ der Geradenabschnitt mit einer fiktiven Geraden, die parallel zur Abzisse verläuft und bei $\epsilon = 1,0$ schneidet, bedeutet.

Der größte Teil der Werte im m - $\log(A)$ -Korrelationsraum befinden sich in einem Bereich zwischen $5 \leq m \leq 9$ und zeigen keine signifikante Abhängigkeit von der Temperatur oder Ausgangsporosität; einige Werte liegen im Bereich $m > 15$ und zeigen hohe Permeabilitätsänderungen in Abhängigkeit der Volumenänderung an (Regressierte Werte in Tab. 12.2). In [5] wird für Laugmessungen (bei 40°C) $7,2 \leq m \leq 8,8$ dokumentiert.

Bei Durchströmung des Salzgrus mit Salzlauge ist also der Potenzexponent m größer als etwa bei der Kompaktion von feuchtem Salzgrus. Bei der Durchströmen des Salzgrus mit Q-Lauge bzw. dem Inertfluid Isooktan verändert sich die Permeabilität quasi nicht, der Potenzexponent m beträgt dann $m < 1$. Insgesamt gilt also für den Potenzexponenten in Salzgrus in Abhängigkeit des anwesenden Mediums:

$$m_{Inerte} < m_{trocken} < m_{feucht} < m_{Lauge} \quad (12.3)$$

Bei der Durchströmung mit Salzlauge werden also Wegsamkeiten mit einer Porositätsabnahme bzw. der Volumenabnahme der Salzprobe im sehr viel höheren Maße geschlossen, als bei den übrigen Kompaktionsversuchen. Als Ursache für dieses rasche Absinken der Permeabilität ist sehr wahrscheinlich die mit der Volumenabnahme einhergehende Rekristallisation des Matrixgefüges zu sehen, die zu einem raschen simultanen Verschließen vieler Wegsamkeiten im Salzgrus führt.

12.1.3 Interpretation durch modifizierten Potenzansatz

Als modifizierter Potenzansatz wurde in Kap. 6.3 die Darstellung einer Permeabilitäts-Porositäts-Beziehung in der Form

$$k = a_3 \epsilon_{p,0}^{c+b(d+1)} = a_3 \epsilon_{p,0}^m \quad (12.4)$$

hergeleitet. Mit den experimentell bestimmten Messwerten für den Potenzexponenten m sollen nun sinnvolle Werte für den Tortuositätsexponenten c und den Schließungsexponenten d abgeleitet werden. Dieser Ansatz wird in der Bestimmung der verschiedenen Exponenten bei der Durchströmung von Steinsalz mit Salzlauge in einer leicht modifizierten Form angewendet.

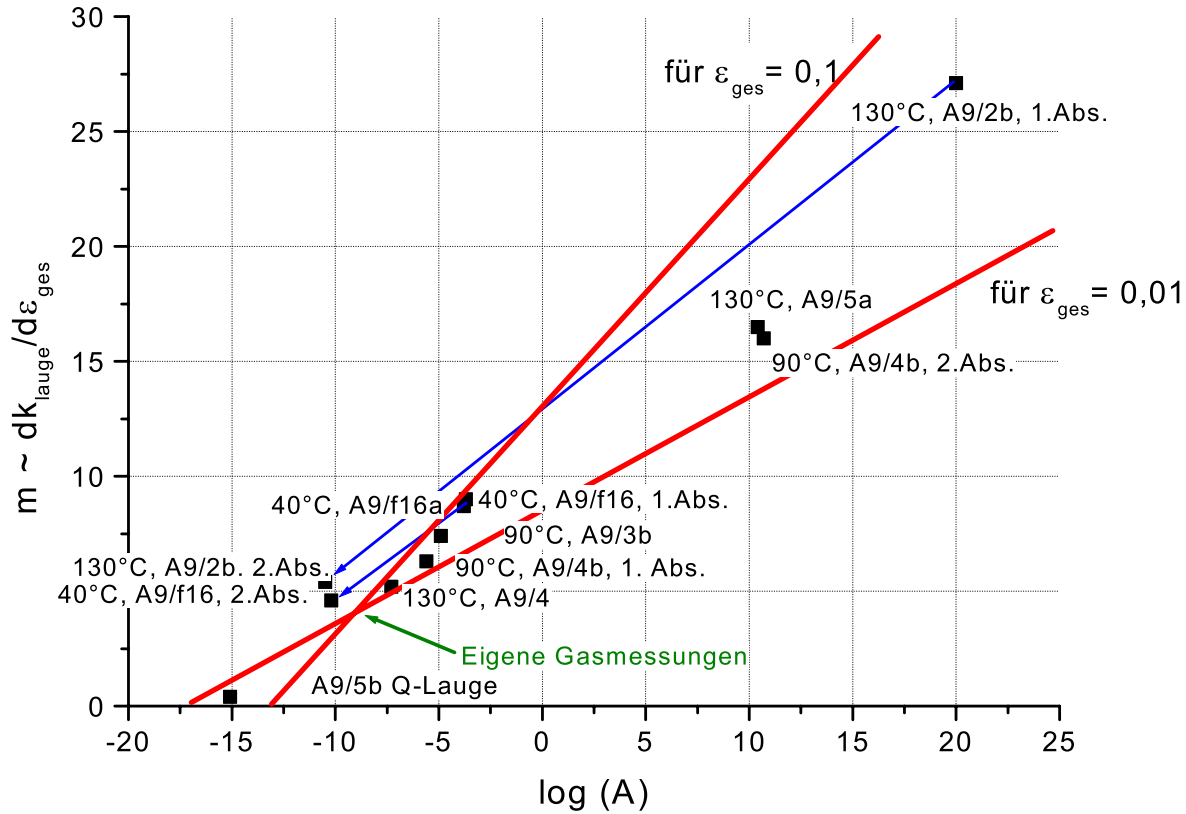


Abb. 12.3: m-log(A)-Korrelationsraum für Permeabilitäts-Porositäts-Beziehungen von A9-Salzproben (s.u. für Beschreibung der roten Geraden)

Der Potenzansatz für trockenen Steinsalzgrus lautet nach Gl.12.4

$$k = a_4 \epsilon_{p,0}^{c_1+b_1(d_1+1)} = a_4 \epsilon_{p,0}^{m_1} \quad (12.5)$$

mit dem Exponenten für trockenen Salzgrus gemessen aus eigenen Experimenten mit $m_1 = 4,1$. Allerdings interessieren die Koeffizienten c_1 , b_1 und d_1 primär nicht. Für mit Salzlauge durchströmtes Steinsalz gilt analog:

$$k = a_5 \epsilon_{p,0}^{c_2+b_2(d_2+1)} = a_5 \epsilon_{p,0}^{m_2} \quad (12.6)$$

Die Koeffizienten c_2 , b_2 und d_2 des integralen, experimentellen Koeffizienten m_2 sollen so bestimmt werden, dass sie bezüglich des bekannten Permeabilitäts-Porositäts-Verhaltens Abweichungen beschreiben. Das geschieht dadurch, dass in Gl. 12.6 für den Porositäts-exponenten b_2 als „Referenzwert“ das Permeabilitäts-Porositäts-Verhalten von trockenem Steinsalzgrus durch den Exponenten m_1 aus Gl. 12.5 substituiert wird. Dadurch beziehen sich jetzt die restlichen Exponenten als Koeffizienten in Gl. 12.6 auf das Verhalten von

trockenem Steinsalz bzw. als Abweichung von der regulären Veränderung von k mit $\epsilon_{p,0}$. Es gilt also:

$$k = a_5 \epsilon_{p,0}^{c_2+m_1(d_2+1)} = a_5 \epsilon_{p,0}^{m_2} \quad m_2 = c_2 + m_1(d_2 + 1) \quad . \quad (12.7)$$

Da die Exponenten m_1 und m_2 aus den Experimenten bekannt sind, soll mit einem geschätzten Wertebereiche für den Tortuositätsexponenten c_2 zunächst die mittleren Schließungsexponenten $d_{2,i}$ sämtlicher experimentell untersuchter Proben i bestimmt werden. Umstellung der Exponenten in Gl. 12.7 ergibt:

$$d_2 = \frac{m_2 - c_2}{m_1} - 1 \quad . \quad (12.8)$$

Der Tortuositätsexponent für trockenes und feuchtes Steinsalz (vgl. Kap. 6.3) liegt in einem Bereich von $1,25 \leq c_1 \leq 1,75$; andererseits wurde bei der Untersuchung verschiedener anderer Schüttungen ein maximaler Wert von $c_{\max} = 2,1$ gefunden. Die Tortuosität bei der Durchströmung mit Salzlauge kann im Vergleich zu nicht-durchströmtem Steinsalz sowohl zu- wie auch abnehmen.

Eine Abschätzung der maximalen **Tortuositätsabnahme** ergibt sich aus der Überlegung, dass bei nicht-durchströmtem Steinsalz $c = 1,25$ beträgt und höchstens auf $c = 1,75$ ansteigen kann. Wäre bei dem Potenzansatz für trockenen Salzgrus bereits $c = 1,75$, so könnte c bei einem Absinken höchstens auf $c = 1,25$ abfallen. Somit wäre die Differenz $\Delta_1 = 0,5$ die maximale Abnahme. Die maximale **Tortuositätszunahme** ergibt sich aus der Überlegung, dass der größte Wert bei Schüttungen zu $c = 2,1$ bestimmt wurde. Würde das Steinsalzverhalten bei trockenem Steinsalzgrus mit dem minimalen Wert von $1,25$ beschrieben worden sein, könnte die maximale Änderung die Differenz $\Delta_2 = 0,85$ betragen. Insgesamt kann sich der Tortuositätsexponent bei der Durchströmung mit Salzlauge im Vergleich zu nicht-durchströmten Steinsalz also in einem Bereich von $-0,5 \leq c_2 \leq 0,85$ bewegen.

Mit m_1 , m_2 und c_2 können nun die Schließungsexponenten $d_{2,i}$ berechnet werden (Tab. 12.2). Der Schließungsexponent d_2 ist dabei der Mittelwert aus einem unteren und oberen möglichen Schließungsexponenten, die aus dem unteren möglichen Tortuositätsexponenten $c_{2,\min} = -0,85$ bzw. oberen möglichen Tortuositätsexponenten $c_{2,\max} = 0,5$ errechnet wurden.

Um nun den Faktor γ , der den Anteil der Transportporosität in Abhängigkeit der gesamten Porosität errechnen zu können, ist der praepotenzielle Koeffizient a_2 des Potenzansatzes zur Schließung (Gl. 12.9 aus Kap. 6.3) zu bestimmen.

$$\gamma = \alpha \beta = a_2 \epsilon_{p,0}^{d_2} \quad (12.9)$$

Das geschieht durch Umstellen von Gl. 12.9 nach a_2

$$a_2 = \gamma \epsilon_{p,0}^{-d_2} \quad (12.10)$$

Probe	Temp. T [°C]	Versuchs- abschnitt	$\log(A)$	m_2	Schließungs- exponent d_2	$\epsilon_{p,0}$ [%]	ϵ_p [%]	β_0	Praeexp. Faktor a_2
A9/2b	130	1	20	27,1	$5,57 \pm 0,16$	6,12	5,55	0,91	$5,1 \cdot 10^6$
A9/2b	130	2	-10,5	5,4	-	-	-	-	-
A9/3b	90	1	-4,9	7,4	$0,76 \pm 0,16$	4,73	4,32	0,91	9,35
A9/4	130	1	-7,3	5,2	$0,23 \pm 0,16$	3,96	3,50	0,88	1,83
A9/4b	90	1	-5,6	6,3	$0,49 \pm 0,16$	3,69	3,39	0,92	4,69
A9/4b	90	2	10,7	16,0	-	-	-	-	-
A9/5a	130	1	10,4	16,5	$2,98 \pm 0,16$	2,79	2,60	0,93	$4,0 \cdot 10^4$
A9/5Q	90	1	-15,1	0,4	$-0,95 \pm 0,16$	-	-	-	-
A9/f16*	40	1	-3,7	9,0	$1,15 \pm 0,16$	5	4,5	0,9	28,4
A9/f16*	40	2	-10,2	4,6	-	-	-	-	-
A9/f16a*	40	1	-3,8	8,7	$1,08 \pm 0,16$	5,4	4,9	0,91	21,2

Tab. 12.2: Berechnete Schließungsexponenten d_2 und praeexponentiellen Koeffizienten a_2 , die Porositäten sind praeexperimenteller Werte. (*Experimentelle Werte von Conen [5]).

und Einsetzen der gesamten Porosität $\epsilon_{p,0}$ und $\gamma = \gamma_0$, als Werte, die **vor** den Durchströmungsversuchen experimentell bestimmt wurden. Es findet hier also eine Normierung an die experimentellen Werte statt. Die gesamte Porosität wird pyknometrisch ermittelt (Kap. 5.2.1), γ_0 aus der zugänglichen Porosität mit Hilfe der Tränkungsmethode (Kap. 5.2.2). Bei der Tränkungsmethode wird zwar nur der zugängliche Anteil ϵ_p an der Gesamtporosität $\epsilon_{p,0}$ durch den Faktor $\beta = \epsilon_p \cdot (\epsilon_{p,0})^{-1}$ bestimmt, da aber zu Beginn eines Versuches plausibel angenommen werden kann, dass die gesamte zugängliche Porosität auch leitfähig ist (d.h. $\alpha_0 \approx 1$), wird $\gamma_0 = \alpha_0 \beta_0 \approx \beta_0$. Die Messwerte für β_0 sind in Kap. 9.2 dokumentiert; diese Werte und die errechneten praepotenziellen Koeffizienten $a_{2,i}$ sind ebenfalls in Tab. 12.2 verzeichnet.

Bei der Bestimmung sämtlicher Parameter für die Schließung wurden nur Werte aus den ersten Versuchsabschnitten berücksichtigt (siehe Abb. 12.1), da sich diese Werte von einem genau definierbaren Ausgangszustand (trockener Salzgrus) entwickeln. Der Ausgangszustand wird durch die experimentelle Bestimmung der Porositätsarten bestimmt. Die Auswertung der Parameter der Schließung besitzt also die Bedingung eines genau definierbaren Ausgangszustand durch m_1 . Das ist bei den Werten der zweiten Versuchsabschnitte nicht gegeben (nach Erhöhung des Kompaktionsdruckes), da zu Beginn des zweiten Abschnittes die Salzproben nicht ausgebaut und ihre Porositätsarten bestimmt werden können.

Da nun die Parameter der Schließungsfunktion (Tab. 12.2) bekannt sind, wird die Potenzfunktion der Schließung graphisch in Abb. 12.5 innerhalb der probenspezifischen Porositätsmessbereiche aufgetragen. In Abb. 12.5 sind dabei die Mittelwerte für den Schließungsex-

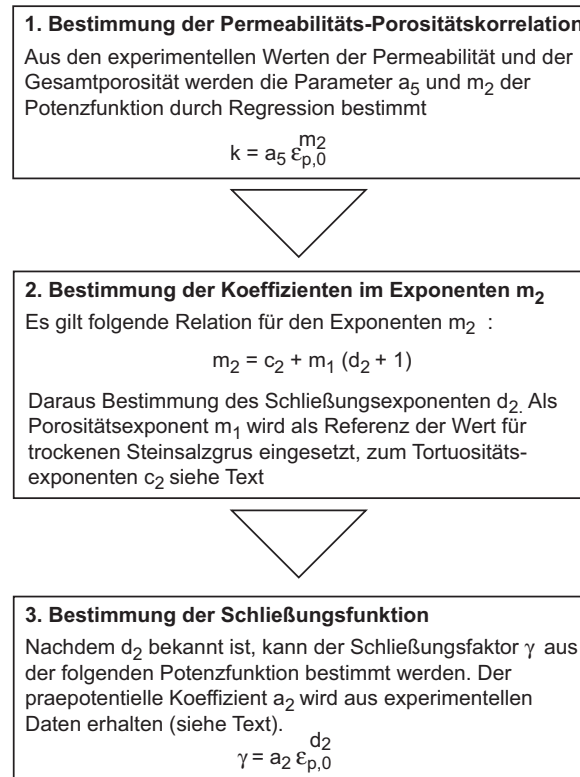


Abb. 12.4: Schematische Darstellung zum Ablauf der Bestimmung der Schließungsfunktion

ponenten d_2 zugrunde gelegt. Da der Schließungsfaktor γ durch den variablen Schließungsexponenten d_2 (Bandbreite des möglichen Wertebereichs durch oberen und unteren Tortuositäts-exponenten c_2) selbst eine obere und untere mögliche Werteschar annehmen kann, wird der maximal möglich Wertebereich für jeden Graphen errechnet und in Abb. 12.6 eingezeichnet. Man erkennt, dass sich die möglichen Werte für jede spezifische Schließungsfunktion nur innerhalb eines relativ kleinen Bereiches ändern.

Der Schließungsfaktor γ für die experimentell untersuchten Proben kann nun individuell nachvollzogen werden. Dadurch wird plausibel gezeigt, dass bei der Permeabilitätsabnahme während der Durchströmung des Salzgruses mit gesättigter Salzlauge neben einer normalen Kompaktion (und dadurch Verringerung des frei durchströmbaren Querschnittes) als wesentlicher Einflussparameter der Verschluss großer Teile der Salzprobe stattfindet.² In Abb. 12.5 fällt auf, dass die Proben A9/2b und A9/5a einen besonders schnellen Verschluss zeigen und durch dieses Verhalten stark von dem Verhalten der anderen Proben abweichen, die flachere Verläufe zeigen. Möglicherweise kann dieses Verhalten auf eine Untersättigung der strömenden Salzlauge als systematischer Fehler zurückzuführen sein, wodurch eine Beschleunigung des Zusammenbruchs der porösen Struktur stattfinden kann.

²Das normale Kompaktionsverhalten wird durch den Porositätskoeffizienten m_1 ausgedrückt.

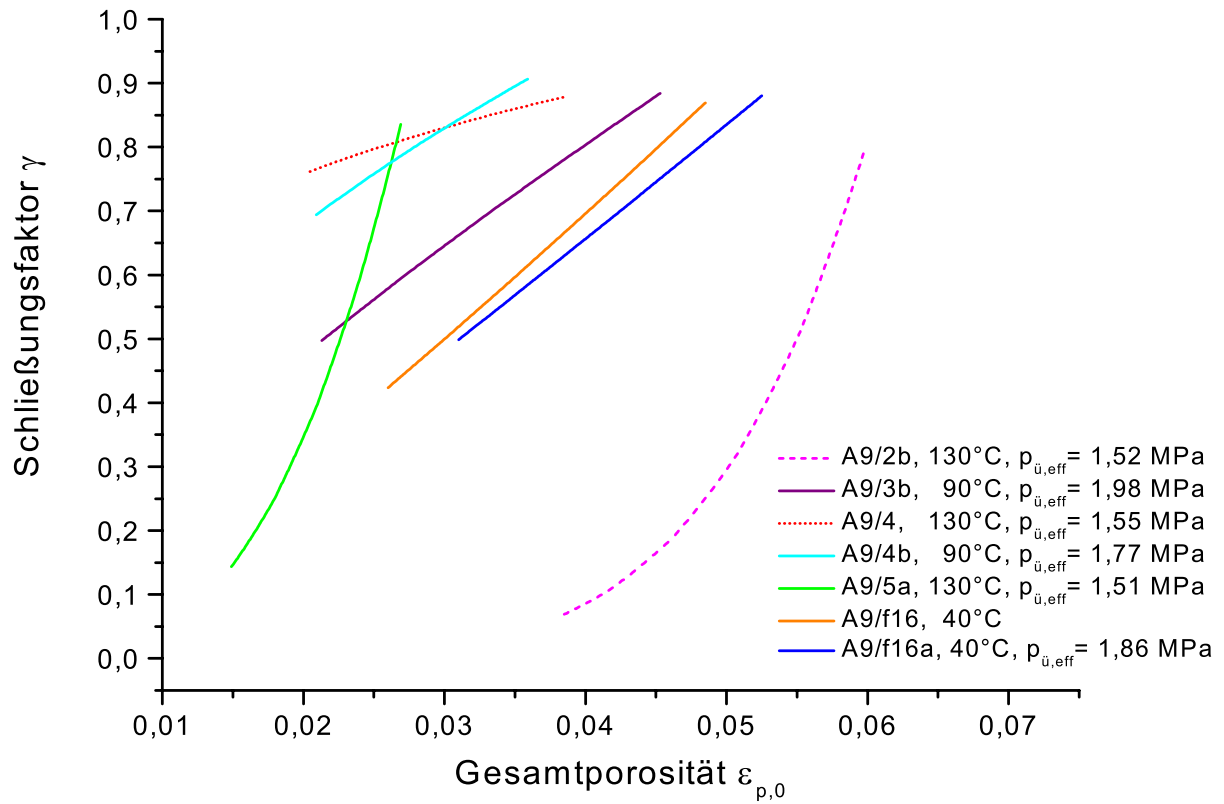


Abb. 12.5: Die Entwicklung der Schließungsfaktoren γ in Abhängigkeit der Gesamtporosität.

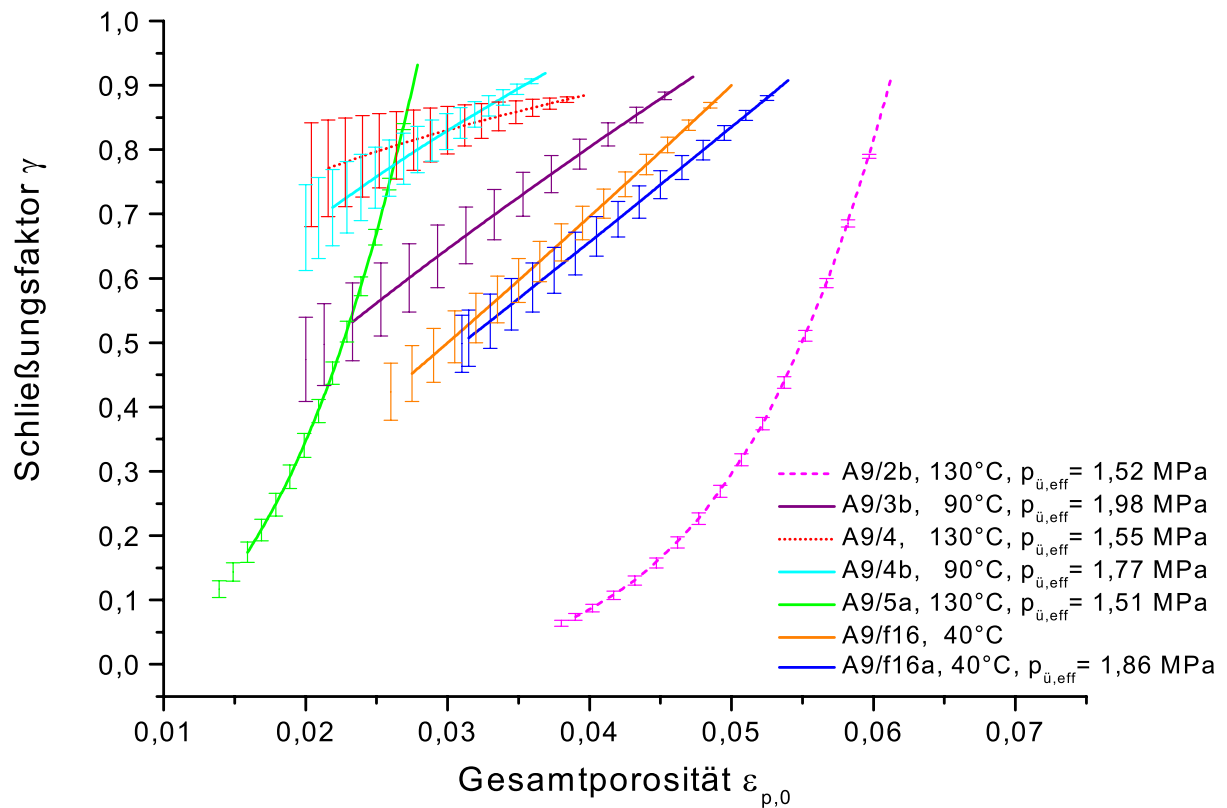


Abb. 12.6: Maximal mögliche variablen Wertebereiche der Schließungsfunktion γ . Der Wertebereich hängt von der Wahl des Tortuositäts-exponenten c ab.

Nach den Durchströmungsversuchen wurden sowohl die gesamten als auch die zugänglichen Porositäten der Proben zusätzlich experimentell gemessen, wodurch β als Anteil der zugänglichen zur gesamten Porosität bestimmt ist. Wegen $\gamma = \alpha \cdot \beta$ kann nun auch α als Anteil der leitfähigen an der zugänglichen Porosität bestimmt werden. Unglücklicherweise können die γ -Relationen nur für den ersten Versuchsabschnitt sinnvoll bestimmt werden. Die postexperimentellen Porositätsarten konnten überwiegend nur nach den zweiten Versuchsabschnitten bestimmt werden, für die aber keine sinnvollen γ -Relation existieren (für γ -Relationen eines Versuchsabschnittes sind zu Beginn praeexperimentell bestimmbare Werte wie β nötig, die während eines Wechsels des Versuchsabschnitts aber nicht bestimmt werden können). Nur die Proben A9/3b und A9/5a wurden in einem einzigen Versuchsabschnitt untersucht, wodurch für diese beiden Proben α_i bestimmt werden können.

Für die Probe A9/3b gilt $\alpha = \gamma \beta^{-1} = 0,47 \cdot 0,63^{-1} = 0,75$, und für die Probe A9/5a gilt $\alpha = \gamma \beta^{-1} = 0,12 \cdot 0,50^{-1} = 0,24$. Bei der Probe A9/3b tragen also 75 % der von aussen zugänglichen Poren zur Fluidleitfähigkeit bei (die restlichen 25 % sind Sackporen), bei Probe A9/5a beträgt dieser Verhältnis von leitfähigen Poren zu Sackporen sogar nur 24 % zu 76 %. Es lassen sich also durchaus sinnvolle Ergebnisse aus den modellbasierten, errechneten Werten erhalten, die mit experimentell bestimmten Daten gekoppelt wurden.

12.1.4 Fehlerbetrachtung

Der relative Fehler für den Schließungsfaktor $\gamma = a_2 \epsilon_{p,0}^{d_2}$ errechnet sich:

$$\frac{\delta\gamma}{\gamma} = \frac{1}{\gamma} \sqrt{\left(\frac{\partial\gamma}{\partial a_2} \delta a_2\right)^2 + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial \epsilon_{p,0}} \delta \epsilon_{p,0}\right)^2 + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial d_2} \delta d_2\right)^2} \quad (12.11)$$

$$= \frac{1}{\gamma} \sqrt{(\epsilon_{p,0}^{d_2} \delta a_2)^2 + (a_2 d_2 \epsilon_{p,0}^{d_2-1} \delta \epsilon_{p,0})^2 + (a_2 \epsilon_{p,0}^{d_2} \ln \epsilon_{p,0} \delta d_2)^2} \quad (12.12)$$

Darüberhinaus müssen folgende relativen Fehler bestimmt werden:

- Der Fehler für den praepotentiellen Faktor $a_2 = \gamma \epsilon_{p,0}^{-d_2}$ zu

$$\frac{\delta a_2}{a_2} = \sqrt{\left(\frac{\delta\gamma}{\gamma}\right)^2 + \left(|d_2| \frac{\delta \epsilon_{p,0}}{\epsilon_{p,0}}\right)^2} \approx \sqrt{\left(\frac{\delta\gamma}{\gamma}\right)^2 + \left(\frac{\delta \epsilon_{p,0}}{\epsilon_{p,0}}\right)^2} = 0,008 \quad (12.13)$$

- Der Fehler für die laufende Bestimmung der Gesamtporosität $\epsilon_{p,0}$, der sich gemäß Kap. 8.4.4 ergibt zu

$$\frac{\delta \epsilon_{p,0}}{\epsilon_{p,0}} = 0,0028 \quad (12.14)$$

- Der Fehler des Schließungsexponenten $d_2 = \frac{m_2 - c_2}{m_1} - 1$ mit

$$\frac{\delta d_2}{d_2} = \sqrt{\left(\frac{\delta m_2 + \delta c_2}{m_2 + c_2}\right)^2 + \left(\frac{\delta m_1}{m_1}\right)^2} \approx \sqrt{\left(\frac{\delta m_2}{m_2}\right)^2 + \left(\frac{\delta m_1}{m_1}\right)^2} = 0,0141 \quad (12.15)$$

Der Tortuositätsexponent muss nicht berücksichtigt werden, da er in dieser Arbeit eine vorgegebene, in gewissen Grenzen frei wählbare Größe darstellt, der demzufolge nicht fehlerbehaftet ist. Die relativen Fehler der Porositätsexponenten entsprechen der Regressionsgenauigkeit mit der einfachen Standardabweichung als Fehler ($\sigma \approx 0,01$).

Es wurden nun die relativen Fehler des Schließungsfaktor γ für die verschiedenen Proben errechnet, sie finden sich in Tab. 12.3. Da der relative Fehler von γ und $\epsilon_{p,0}$ abhängt, wird in der Darstellung der Fehler der jeweils niedrigste und höchste Fehlerwert dokumentiert.

	A9/2b	A9/3b	A9/4	A9/4b	A9/5a	A9/f16	A9/f16a
$\left(\frac{\delta\gamma}{\gamma}\right)_{\min}$	± 0,104	± 0,019	± 0,010	± 0,016	± 0,094	± 0,027	± 0,024
$\left(\frac{\delta\gamma}{\gamma}\right)_{\max}$	± 0,121	± 0,024	± 0,011	± 0,019	± 0,112	± 0,032	± 0,028
$\left(\frac{\delta\gamma}{\gamma}\right)_{\text{mittel}}$	± 0,113	± 0,022	± 0,011	± 0,018	± 0,103	± 0,030	± 0,026

Tab. 12.3: Relative Fehler des Schließungsfaktors γ .

12.1.5 Gültiger experimenteller Wertebereich

Da sich die $m\text{-}\log(A)$ -Werte proportional zueinander zu verhalten scheinen, wird untersucht, inwieweit die beiden Parameter voneinander abhängen und ob ein physikalisch zulässiger Wertebereich existiert.

Jede Gerade im Permeabilitäts-Porositäts-(PP)-Diagramm wird als Punkt im $m\text{-}\log(A)$ -Diagramm abgebildet (Abb. 12.7). Referenzwerte der PP-Messungen sind die Ausgangsporositäten und -permeabilitäten der rohen Salzgruskerne (Eigene Gasmessungen), die dann mit Salzlauge durchströmt werden und sich ausgehend von diesen Ausgangs-PP-Werten verformen. Die Ausgangs-PP lassen sich als regressierte Gerade im PP-Diagramm mit den Parametern m_0 und $\log(A_0)$ charakterisieren (siehe Abb. 12.1, Referenzgerade „Eigene Gasmessungen“) bzw. im $m\text{-}\log(A)$ -Diagramm als Punkt [$m = 5,3 | \log(A) = -8,1$] auftragen.

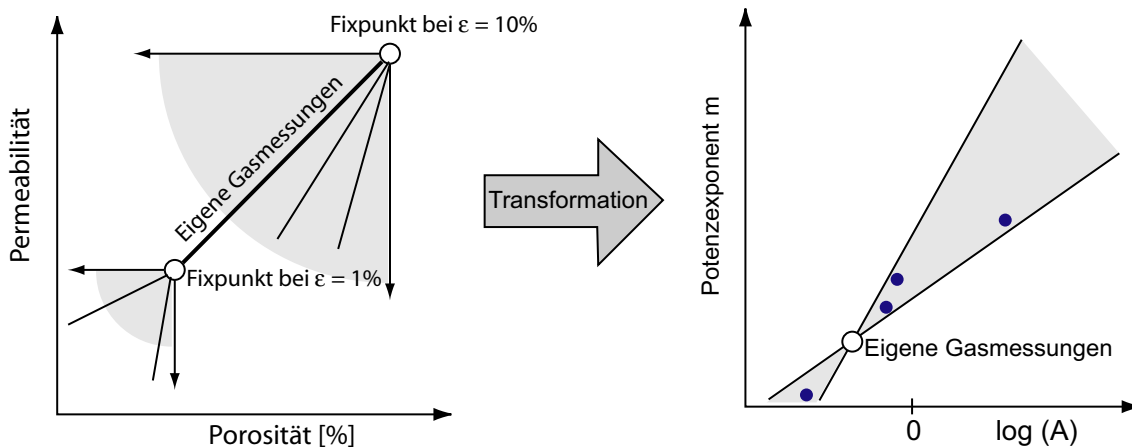


Abb. 12.7: Transformation von PP-Beziehungen in das $m\text{-}\log(A)$ -Diagramm. Graue Bereiche kennzeichnen den möglichen Wertebereich. PP-Relationen (blaue Geraden) werden als Punkte im $m\text{-}\log(A)$ -Diagramm (blaue Punkte) abgebildet.

Um den Werteraum im $m\text{-}\log(A)$ -Diagramm einzugrenzen, werden zunächst alle möglichen Geraden im PP-Raum gesucht, die ausgehend von der Probe mit der höchsten bzw. niedrigsten Gesamtporosität (bei $\epsilon_{p,0} = 10\%$ bzw. $\epsilon_{p,0} = 1\%$) und der dazu gehörigen Permeabilität gebildet werden kann, also quasi Randbereiche identifiziert. Dabei wird angenommen, dass die Geraden im PP-Raum im Extremfall entweder parallel zur Abzisse oder parallel zur Ordinate verlaufen können, im gewöhnlichen Fall jedoch zwischen diesen „Randgeraden“ verlaufen (siehe Abb. 12.7). Theoretisch wären auch steigende Permeabilitäten mit abnehmender Porosität bzw. Volumen der Probe durch z.B. Auflösungserscheinungen denkbar; dieses Verhalten wurde bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen jedoch nicht beobachtet.

Das PP-Wertepaar bei der höchsten bzw. niedrigsten Gesamtporosität (bei $\epsilon_{p,0} = 10\%$ bzw. $\epsilon_{p,0} = 10\%$) dient damit als Fixpunkt, den alle möglichen Geraden schneiden müs-

sen. Durch diese Fixpunktbedingung korrelieren jedoch die Steigungen m_i dieser Geraden i , die durch den Fixpunkt verlaufen müssen, mit dem Geradenabschnitt bzw. $\log(A)$ für $\epsilon_{p,0} = 1,0$ im logarithmierten Potenzgesetz. Diese Proportionalität zwischen sämtlichen Geraden i bzw. den Wertepaaren m_i und $\log(A_i)$, durch den Fixpunkt bei $\epsilon_{p,0} = 1,0$ bestimmt, kann durch theoretische Überlegungen als Gerade im $m\text{-}\log(A)$ -Raum eingezeichnet werden. Diese „Fixgerade“ gibt somit alle möglichen Wertepaare für die Bildung von Geraden wieder, die durch den entsprechenden Fixpunkt verlaufen. Analoge Überlegungen führen zu einer „Fixgeraden“ im $m\text{-}\log(A)$ -Raum für $\epsilon_{p,0} = 1,0$ (siehe Abb. 12.7, rechtes Diagramm, den grauen Bereich einschließende Fixgeraden).

Sämtliche Geraden im PP-Diagramm, die nun auf einem beliebigen Punkt der Referenzgeraden (Anfangsporositäten) beginnen und von dort einen charakteristischen Verlauf annehmen, werden als Punkte im grauen Bereich des $m\text{-}\log(A)$ -Diagramms zwischen den Fixgeraden abgebildet (Abb. 12.7). Bestätigt wird dieser Zusammenhang auch in Abb. 12.3.

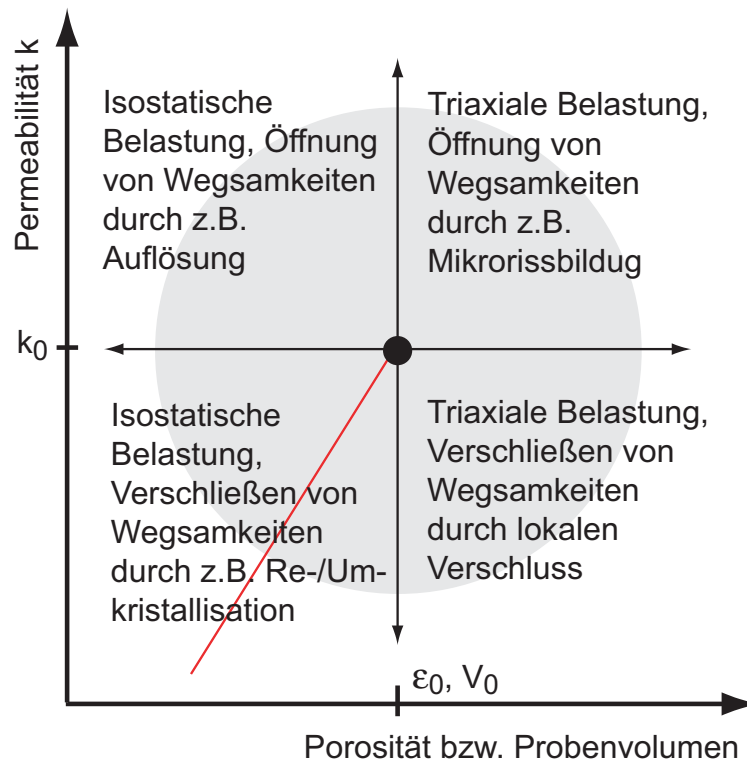


Abb. 12.8: Mögliche PP-Korrelationsgebiete. Mit der Zunahme der Porosität bzw. des Probenvolumens geht immer ein dilatatorischer Zustand einher

Der Wertebereich unterhalb und oberhalb des grau schattierten Gebietes im $m\text{-}\log(A)$ -Diagramm ist vom mathematischen Standpunkt aus bei Kompaktionsversuchen ausgehend von den PP-Wertepaaren der Referenzgeraden "Eigene Gasmessungen" nicht erlaubt. Bei einer Porositätszunahme bzw. Volumenzunahme (z.B. in dilatatorischen Zustän-

denbei triaxialen Versuchen), bei der die Permeabilität zu- bzw. abnehmen würde (siehe Abb. 12.8), verlaufen die Geraden jenes dilatatorischen PP-Bereiches parallel zu den Geraden des PP-Bereiches der isostatischen Belastung und fallen somit als Punkte auf die bereits bestimmten Fixgeraden im $m\text{-log}(A)$ -Diagramm.

Der PP-Geradenbereich isostatischer Belastung mit Permeabilitätszunahme bei Volumenverringerung durch z.B. Auflösung der Feststoffmatrix fällt ebenfalls auf die bereits bestimmten Fixgeraden im $m\text{-log}(A)$ -Diagramm, allerdings für negative Werte von $m = dk/d\epsilon$. Es ist allerdings fraglich, ob ein solches PP-Verhalten tatsächlich gemessen werden könnte, da bei Anwesenheit eines Überlagerungsdruckes ausgelöste Kavitäten in der Salzmatrix wahrscheinlich instabil sind und durch den Überlagerungsdruck zusammenbrechen. Dadurch reduzierten sich ebenfalls die Anzahl sowie der durchströmte effektive Querschnitt der Wegsamkeiten im Salzkern wodurch aber eine „Permeabilitätsabnahme durch Porositätsabnahme ($dk/d\epsilon = \text{pos.}$)“ gemessen würde, obwohl die physikalische Beschreibung primär dem Bereich $dk/d\epsilon = \text{neg.}$ zuzuordnen ist! Bei den A4-Versuchen (s.u.) sind Permeabilitätsabnahmen bei sehr starken Volumenabnahmen unter teilweiser Auflösung beobachtet worden. Es wird wiederum deutlich, wie stark das beobachtete Verhalten vom Überlagerungsdruck abhängt.

In Abb. 12.3 fallen jedoch zwei Werte (A9/2b und A9/f16, 2. Abschnitt) in den Bereich ausserhalb des zulässigen Wertebereiches. Grund hierfür ist die Bestimmung der Regressionsgeraden nicht ausgehend von der Referenzgeraden „Eigene Gasmessungen“, sondern zu einem fortgeschrittenen Zeitpunkt der PP-Entwicklung, in der der PP-Verlauf bereits relativ flach verläuft. Diese bestimmten Gerade schneiden die Referenzgerade natürlich nicht und liegen somit ausserhalb des definierten $m\text{-log}(A)$ -Bereiches. Dennoch ist der Steigungswert zur Beurteilung des Geradenverlaufs heranziehbar.

12.2 Korrelation bei A4-Salzen

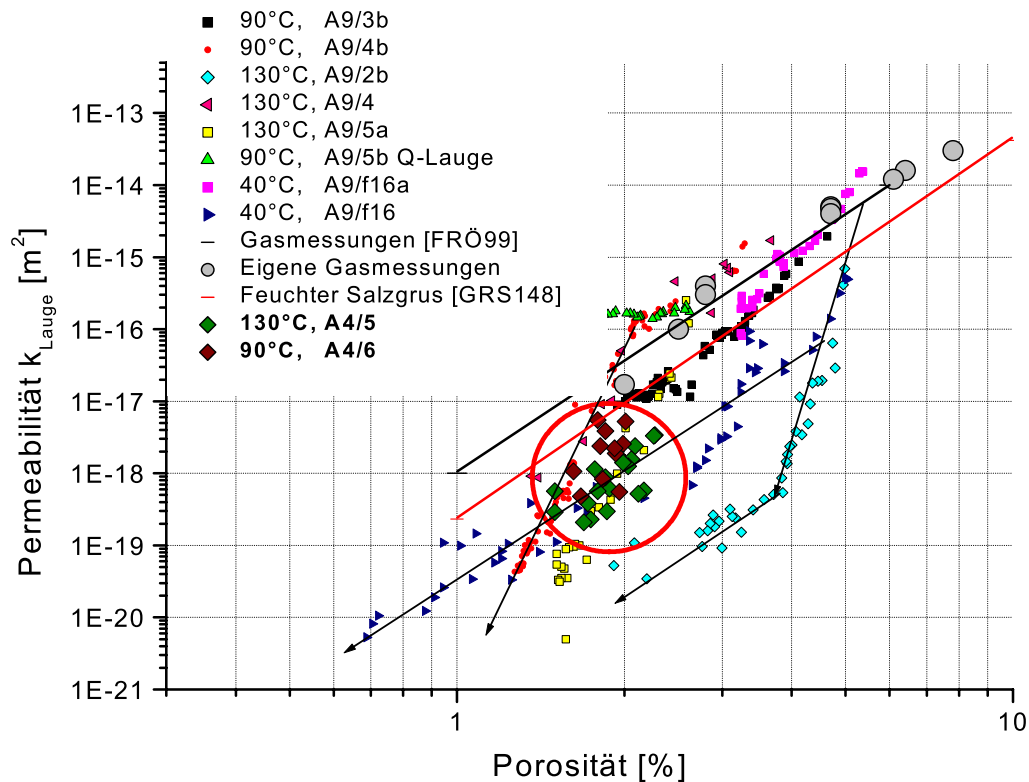


Abb. 12.9: Permeabilitäts-Porositäts-Korrelationen von A9 und A4-Proben (Messwerte im roten Bereich)

Bei den Porositäts-Messungen an A4-Salzkernen kam es zu starker Volumenabnahme der Probenkörper während der Durchströmung mit gesättigter NaCl-Salzlauge. Zurückzuführen ist diese Volumenabnahme auf Auflösung des Salz-Probenkörpers, teilweise aber auch aufgrund von Leckagen am Autoklaven, die während der Versuchsdurchführung auftraten. Dadurch entstanden „kalkulierte“ negative Porositätswerte, die jedoch nicht für eine Darstellung im PP-Diagramm geeignet sind.

Für die Proben A4/5 und A4/6 konnten einige PP-Wertepaare aufgenommen werden, die jedoch relativ stark streuen (siehe Abb. 12.9, rot markierter Bereich). Die Wertepaare fallen in den Wertebereich der A9-Salze.

Die starke Volumenabnahme der A4-Salzkerne kann auf das selektive Lösen von mineralogischen Nebenphasen wie Polyhalit, Kieserit, Syngenit, Glaserit, Astrakanit, Glauberit

(insgesamt $< 2,5$ Gew.%) in der durchströmenden, an NaCl gesättigten Salzlauge zurückzuführen sein, die bezüglich der Nebenphasen untersättigt ist. Dadurch kann es zu einem Schwinden des Probekörpers bis zu ca. 1-2 % seines Volumens kommen. Zusammen mit der Volumenabnahme durch Kompaktion wird dadurch eine Abnahme des Volumens stattfinden, das größer als das primär vorhandene Hohlraumvolumen des Probekörpers ist, wenn sich alle Nebenphasen des NaCl-Probekörpers lösen. Dieser Fall wurde jedoch noch nicht beobachtet.

Kapitel 13

Zusammenfassung

In einem salinaren Endlager zur Lagerung radioaktiver Abfälle ist mit dem Eindringen von Wasser als Grundwasser oder als salinares Wasser aus unterirdischen Blasen zu rechnen. Dabei kann sich das Wasser während des Transportes zu den Einlagerungsbereichen zu einer Salzlauge aufsättigen. Diese Salzlauge kann zur Mobilisierung der Abfälle führen und durch Konvergenz des Salzstockes als kontaminierte Lauge aus dem Endlager gedrückt werden. Insbesondere werden Endlagerbereiche von hochradioaktiven Abfällen betrachtet, die eine hohe Wärmeentwicklung besitzen. Für die sicherheitstechnische Beurteilung eines Endlagers ist die Kenntnis des Laugentransportes durch das Salzgestein eine wichtige Voraussetzung. Dabei werden zur Beschreibung des Stofftransportes in Abhängigkeit der Raumbeschaffenheit des Steinsalz Permeabilitäts-Porositäts-Korrelationen herangezogen. Ziel der Arbeit war die Klärung der Frage, ob sich das Permeabilitäts-Porositäts-Verhalten bei hohen Temperaturen von 130°C grundlegend von einem Verhalten bei niedrigen Temperaturen von 40°C unterscheidet.

Es wurden zunächst mögliche mechanische und thermodynamische Prozesse eingehend erörtert, die bei der Interaktion der Salzlauge mit dem Salzgestein unter relevanten Druck- und Temperaturbereichen auftreten können. Dabei spielt die Erhöhung des chemischen Potentials von Steinsalz unter mechanischer Belastung eine wesentliche Rolle, wodurch sich mechanisch beanspruchte Bereiche auflösen und die makroskopische Konvergenz hauptsächlich verursachen.

Bei der Beschreibung des Stofftransportes in Abhängigkeit der Beschaffenheit des durchströmten Raumes werden in der Ingenieurspraxis zur Auslegung von Endlagerstätten Permeabilitäts-Porositäts-Korrelationen benötigt. Aus empirischen Untersuchungen befolgen diese Korrelationen einen potentiellen Ansatz. Es wurde ein modifizierter Potenzansatz vorgestellt, der alle relevanten zeitabhängigen Prozesse der Festkörperphase bei der Durchströmung mit Salzlauge in der Beschreibung der Permeabilität umfasst. Dabei spielen insbesondere Verschlusseffekte eine große Rolle, durch die ein großer Anteil von Porenarealen nicht mehr flüssigkeitsleitfähig ist.

Es wurde eine Versuchsanlage gebaut, mit der bei einem simulierten Gebirgsdruck (Überlagerungsdruck) von 20 bar das Permeationsverhalten von Salzlauen in Steinsalzkernen bei

Temperaturen bis 130°C untersucht werden konnte. Dabei konnte die Volumenabnahme durch Kompaktion der Salzkerne laufend experimentell bestimmt werden. Es wurde ein neues Pumpenkonzept umgesetzt, bei dem mit einem Metallmembranbalg gesättigte Salzlauge, die zum Auskristallisieren neigt, konstant gefördert werden konnte. Ferner konnte die Streuung der Messwerte im Vergleich zu den Messungen der Vorgängerarbeit weiter reduziert werden.

Parallel zu den Durchlässigkeitsuntersuchungen wurden experimentelle Untersuchungen zum Porenraum an der festen Steinsalzmatrix durchgeführt. Aus den Ergebnissen konnte ein Porenmodell aufgestellt werden, dass nicht-durchströmtes Steinsalz als hochverzweigtes Netzwerk darstellt und durchströmtes Steinsalz als verzweigtes Netzwerk, das große nicht leitfähige Bereiche besitzt. Durch die Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie konnte ferner quantifiziert werden, wie sich die Porenradien bei der Kompaktion verkleinerten und dass sich die spezifische Oberfläche bei der Durchströmung mit Salzlauge vergrößert. Die Vergrößerung der Oberfläche ist wahrscheinlich auf eine Facettierung der Salzkristalle zurückzuführen.

Die zeitlichen Kriechverläufe während der Laugendurchströmung zeigten eine signifikante Temperaturabhängigkeit im primärem Kriechbereich. Im sekundären Kriechbereich war jedoch keine signifikante Temperaturabhängigkeit zu beobachten.

Die zeitlichen Permeabilitätsverläufe zeigten ebenfalls eine starke Temperaturabhängigkeit. Bei Temperaturen von 130°C war ein über die Versuchsdauer insgesamt schnelleres Abfallen der Durchlässigkeit zu beobachten als bei Temperaturen von 90°C. Quantifiziert wurde das Verschließen mit einer extrapolierten Schließzeit auf die Permeabilität von $k = 10^{-21} \text{ [m}^2 \text{ s}^{-1}\text{]}$.

Bei den Permeabilitäts-Porositäts-Korrelationen konnte keine signifikante Temperaturabhängigkeit beobachtet werden. Die mit dem Potenzansatz regressierten Parameter an die experimentellen Messwerte zeigten eine hohe Korrelation untereinander, jedoch keine Korrelation bezüglich der Temperatur. Durch Anwendung des modifizierten Potenzansatzes konnte gezeigt werden, dass bei der Durchströmung von Salzlauge durch Steinsalz Verschlusseffekte eine bedeutende Rolle besitzen. Es konnte der Verlauf des allmählichen Verschließens von Porenarealen durch den Schließungsfaktor γ bei der Kompaktion von individuellen Proben berechnet werden. Dabei ist kein Einfluss der Temperatur auf den Schließungsfaktor zu beobachten.

Literaturverzeichnis

- [1] Ziegler, E. *Atomgesetz mit Verordnungen*; Nomos: Baden-Baden, 2004.
- [2] Fröhlich, H. et al. *Bestimmung des Diffusions- und Permeabilitätsverhaltens von Wasserstoff in Steinsalz und kompaktiertem Salzgrus*; Battelle Ingenieurtechnik GmbH: Eschborn, 1995.
- [3] Fröhlich, H. et al. *Durchlässigkeitsverhalten von Steinsalzversatz gegenüber Laugen unter Berücksichtigung von zeitlich veränderlichen Überlagerungsdrücken und Lösungsvorgängen*; Battelle Ingenieurtechnik GmbH: Eschborn, 1999.
- [4] Hohenthanner, C. *Bestimmung des Diffusions- und Permeationsverhaltens von Wasserstoff in Steinsalz und kompaktierten Salzgrus*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 1996.
- [5] Conen, O. *Einfluss von Salzlaugen auf die Permeabilitäts- und Porositätsentwicklung von Steinsalz unter endlagerungsrelevanten Bedingungen*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2000.
- [6] Fröhlich, H.; Elliger, C.; Hampe, M. J.; Suworow, T.; Voigt, W. *Untersuchung der Durchlässigkeit von kompaktierten Salzgrus und Salzgestein gegenüber Laugen bei HAW- und DE-typischen Temperaturen*; BUTEC Umwelttechnik GmbH: Eschborn, 2003.
- [7] Betten, J. *Kontinuumsmechanik*; Springer: Berlin, 2001.
- [8] Boley, C. *Untersuchungen zur Viskoplastizität und Festigkeit von Steinsalz*; Mitteilungen des Instituts und der Versuchsanstalt für Geotechnik der Technischen Universität Darmstadt; Technische Universität Darmstadt: Darmstadt, 1999; Vol. 48.
- [9] Landau, L. D.; Lifschitz, E. M. In *Elastizitätstheorie*; Heber, G.; Lehrbuch der theoretischen Physik; Akademie-Verlag: Berlin, 1965; Vol. 7.
- [10] Sneddon, I. N.; Berry, D. S. In *Elastizität und Plastizität*; Flügge, S.; Handbuch der Physik; Springer-Verlag: Berlin, 1958; Vol. 6.
- [11] Elliott, S. *The physics and chemistry of solids*; Wiley: New York, 1998.
- [12] Hickman, S. H.; Evans, B. In *Fault mechanisms and transport properties of rocks*; Evans, B.; Wong, T. F.; Academic press: San Diego, California, 1992.
- [13] Blum, W.; Ilschner, B. *Phys. Stat. Sol.* **1967**, 20, 629-642.
- [14] Gerthsen C.; Vogel, H. *Physik*; Springer: Berlin, 1999.
- [15] Spiers, C. J.; Urai, J. L.; Lister, G. S.; Boland, J. N.; Zwart, H. J. In *Nuclear Science and Technology*; Commission of the European Communities: Luxemburg, 1986.

- [16] Spiers, C.J.; Schutjens, P. M. In *Deformation processes in minerals, ceramics and rocks*; Barber, D. J.; Meredith, P. D.; Unwin Hyman, 1990, 334-353.
- [17] Spiers, C. J.; Brzesowsky, R. H. In *Seventh Symposium on Salt*; Elsevier: Amsterdam, 1993, 83-92.
- [18] Raj, R. *J. Geophys. Res.* **1982**, *87*, 4731-4739.
- [19] Spiers, C. J.; Urai, J. L.; Lister, G. S. In *The mechanical behaviour of salt*; Hardy, H. R.; Langer, M.; Proc. Second Conf.; Trans Tech Publications: Clausthal-Zellerfeld, 1988.
- [20] Eisbacher, G. H. *Tektonik*; Enke Verlag: Stuttgart, 1996.
- [21] Mattauer, M. *Strukturgeologie*; Enke Verlag: Stuttgart, 1993.
- [22] Smart, L.; Moore, E. *Einführung in die Festkörperchemie*; Vieweg-Verlag: Wiesbaden, 1997.
- [23] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*; Wiley: New York, 1996.
- [24] Sutton, A.P.; Balluffi, R. W. *Interfaces in Crystalline Materials*; Oxford Science Publication: Oxford, 1996, 359 ff.
- [25] Greiner, W.; Neise, L.; Stöcker, H. *Thermodynamik und statistische Mechanik*; Verlag Harry Deutsch: Frankfurt, 1993.
- [26] Pitzer, K. S.; Peiper, J. C.; Busey R. H. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **1984**, *13*, 1-102.
- [27] Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. *The properties of gases and liquids*; Chemical Engineering Series; McGraw-Hill: Singapore, **1988**.
- [28] Cristescu, N. D.; Hunsche, U. *Time effects in rock mechanics*; Wiley & Sons: New York, 1998.
- [29] Van der Eerden, J.P. In *Handbook of crystal growth*; Hurle, D. T. J.; Elsevier Sciences, 1993; Vol.1, 307-475.
- [30] Shimizu, I. *J. Geophys. Res.* **1992**, *97*, 4587-4597.
- [31] Larche, F.; Cahn, J. W. *Acta met.* **1973**, *21*, 1051-1063.
- [32] Larche, F.; Cahn, J. W. *Acta met.* **1973**, *26*, 1579-1589.
- [33] Cahn, J. W.; Hilliard, J. E. *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 258-267.
- [34] Cahn, J. W. *Acta met.* **1980**, *28*, 1333-1338.

- [35] Gottstein, G. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*; Springer: Heidelberg, **2001**.
- [36] Kessel, S.; Fröhling, D. *Technische Mechanik*; Teubner: Stuttgart, 1998.
- [37] Pitzer, K. S. *Thermodynamics*; Chemistry Series; McGraw-Hill: New York, **1995**.
- [38] Maier, J. *Festkörper - Fehler und Funktion*; Teubner: Stuttgart, 2000.
- [39] Herring, C. In *Structure and Properties of solid surfaces*; Gomer, R.; Smith, C. S.; University of Chicago Press: Chicago, 1952.
- [40] Gibbs, J. W. *Collected works*; Yale University Press: New Haven, 1957.
- [41] Rusanov, A. I. *Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen*; Akademie-Verlag: Berlin, 1978.
- [42] Humphreys, F.J.; Hatherly, M. *Recrystallization*; Pergamon: Oxford, 1996.
- [43] Broughton, J. Q.; Gilmer, G. H. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 5759-5767.
- [44] Visser, H. J. M. *Mass transfer processes in crystalline aggregates containing a fluid phase*, Dissertation, Universität Utrecht, Utrecht, 1999.
- [45] Mullin, J. W. *Crystallization*; Butterworth-Heinemann: Oxford, 1993.
- [46] Voigt, W. *Mündliche Mitteilung*, **2003**.
- [47] Pusch, G. *Mündliche Mitteilung*, **2001**.
- [48] Tada, R.; Siever, R. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1986**, *50*, 29-36.
- [49] Dinter, T. *Synthetische Salzbohrkerne: Untersuchungen zur Korrelation des Gefüges der Festkörpermatrix mit der Morphologie des Porenraumes*, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2002.
- [50] Spiers, C.J. et al *The influence of fluid-rock interaction on the rheology of salt rock*, Nuclear Science and Technology CD-NE-86-010-EN-C; Commision European Communities: Brussels, 1986.
- [51] Boley, C. *Untersuchungen zur Viskoplastizität und Festigkeit von Steinsalz*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 1999.
- [52] Gross, D.; Selig, T. *Bruchmechanik*, Springer-Verlag: Berlin, 2001
- [53] Eisbacher, G.H. *Einführung in die Tektonik*, Enke Verlag: Stuttgart, 1996.
- [54] Matz, G. *Kristallisation*, Springer-Verlag: Berlin, 1969.

- [55] Mattauer, M. *Strukturgeologie*, Enke Verlag: Stuttgart, 1993.
- [56] Spiers, C.J.; Carter, N.L. *Microphysics of Rocksalt Flow in Nature*; 4th Conference on the Mechanical Behavior of Salt; Trans Tech Publications: Clausthal-Zellerfeld, 1996.
- [57] Maier, J. *Festkörper - Fehler und Funktion*, Teubner: Stuttgart, 2000.
- [58] Dullien, F.A.L.; Dhawan, G.K. *J. Coll. Int. Sci.* **1974**, *47*, 337-349.
- [59] Dullien, F.A.L.; Dhawan, G.K. *J. Coll. Int. Sci.* **1975**, *52*, 129-135.
- [60] Ritter, H.L.; Drake L.C. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **1945**, *17*, 782-786.
- [61] Washburn, E.W. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **1921**, *7*, 115-116.
- [62] Dullien, F.A.L. *Porous Media - Fluid Transport and Pore Structure*, Academic Press: London, 1992.
- [63] Gregg, S.J.; Sing, K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press: London, 1995.
- [64] Webb, P.A.; Orr, C. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*; Micromeritics Instr. Corp.: Norcross, GA, 1997.
- [65] Portsmouth, R.L., Gladden, L.F. *Chem. Eng. Sci.* **1991**, *46*, 3023-3036.
- [66] Wardlaw, N.C.; McKellar, M. *Powd. Techn.* **1981**, *29*, 127-143.
- [67] Carman, P.C. *Flow of Gases through Porous Media*, Butterworth: London, 1956.
- [68] DIN66126, *Bestimmung der spezifischen Oberfläche disperser Feststoffe mit Durchströmungsverfahren*, 1989.
- [69] Krischer, O.; Kast, W. *Trocknungstechnik*, Springer-Verlag: Berlin, 1992.
- [70] Paterson, M.S. *Mech. Mater.* **1983**, *2*, 345-352.
- [71] Cinar, Y. *Experimental investigation on the pore structure and fluid flow in artificially compacted salt granulates*, Dissertation, Technische Universität Clausthal, Clausthal, 2000.
- [72] Straube, B. *Kritische Untersuchung und Standardisierung physikalisch-chemischer Messmethoden zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche und Porenverteilung von Adsorbentien*, Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz, 1985.
- [73] Conner, W.C.; Lane, J.A.M., Hoffman, A.J. *J. Coll. Int. Sci.* **1984**, *100*, 185-193.
- [74] Zgrablich, G. et al. *Langmuir* **1991**, *7*, 779-785.

- [75] Probst, K.; Wohlfahrt, K. *Chem. Ing. Techn.* **1979**, *51*, 737-741.
- [76] Stauffer, D.; Aharony, A. *Perkolationstheorie* Wiley-VCH: Weinheim, 1995.
- [77] Pitzer, K.S.; Peiper, J.C.; Busey, R.H. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, *13*, 1-102.
- [78] Kirschenmann, L.; Pechhold, W. *Rheologica Acta*, **2002**, *41*, 362-368.
- [79] Fritz, G.; Pechhold, W. et al. *Journal of Rheology*, **2003**, *47*, 303-319.
- [80] Arbeitskreis HAW-Produkte des BMFT; Stellungnahme Nr.3, *Korrosionsexperimente an verglasten radioaktiven Abfällen*, 1986.
- [81] Kienzler, B.; Vejmelka, P. *Geochemische Modellierung der Korrosion von zementierten Abfallprodukten in Salzlösungen*, Wissenschaftliche Bericht 6046, Forschungszentrum Karlsruhe: Karlsruhe, **1998**.
- [82] D'Ans, J. *Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen*, Verlagsgesellschaft für Ackerbau: Berlin, 1933.
- [83] Sander, W.; *Quantitative Beschreibung der Lösungsmetamorphose beim Eindringen von Wasser in ein Bergwerk, Kali und Steinsalz*, Kaliverrein: Kassel, 1988.
- [84] Verein Deutscher Ingenieure; *VDI-Wärmeatlas*, Springer: Berlin, 1999.
- [85] Amyx, J. W.; Bass, D. M.; Whiting, R. L. *Petroleum Reservoir Engineering*, McGraw-Hill: New York, 1960.
- [86] Darcy, H. *Les fontaines publiques de Dijon*, Dalmont: Paris, 1856.
- [87] Honarpour, M.; Mahmood, W. *SPE Technology Today* **1988**, 18565.
- [88] Dullien, F. A. L. *Porous Media*, Academic Press: San Diego, 1992.
- [89] Deutsche Norm *Bestimmung der spezifischen Oberfläche disperser Feststoffe mit Durchströmungsverfahren*, 66126, Beuth Verlag: Berlin, 1989.
- [90] Korkhaus, J. *Mündliche Mitteilung*, **2000**.
- [91] Korkhaus, E. *Triaxiale Messungen zum Kompaktierungsverhalten von trockenem Salzgrus bei erhöhten Temperaturen*; Bericht-Nr.: KfK 5435; Institut für nukleare Entsorgungstechnik, Kernforschungszentrum Karlsruhe: Karlsruhe, **1994**.
- [92] Korkhaus, E. In *The Mechanical Behaviour of Salt - Proceedings of the Forth Conference*; Aubertin, M.; Hardy, H.R.; Series on Rock and Soil Mechanics; Trans Tech Publications: Clausthal-Zellerfeld, **1998**: Vol.22, 365-378.
- [93] Lux, K.-H. *Salzmechanik 1*, Vorlesungsskriptum, Technische Universität Clausthal, Clausthal, **1999**.

-
- [94] Müller-Lyda, I. *Permeabilität von aufgelockertem Steinsalz - Ableitung einer Permeabilität-Druck Relation für Langzeitsicherheitsanalysen*; GRS-Bericht 151, GRS: Köln, **1999**.
- [95] Müller-Lyda, I.; Fein, E.; Storck, R. *Ableitung einer Permeabilitäts-Porositätsbeziehung für Salzgrus und Dammbaumaterialien*; GRS-Bericht 132, GRS: Köln, **1996**.
- [96] Müller-Lyda, I.; Birthler, H.; Fein, E. *Ableitung von Permeabilitäts-Porositätsrelationen für Salzgrus*; GRS-Bericht 148, GRS: Köln, **1999**.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Komponenten des Spannungstensors	17
2.2	Differentieller Spannungstetraeder. Der Spannungsvektor der Fläche dA wird in eine Schubspannungs- und eine Normalspannungskomponente aufgeteilt.	18
2.3	Verformung eines Körpers in der x-y-Ebene	19
2.4	Einteilung der auftretenden Verformungsmechanismen	21
2.5	Einteilung der auftretenden Verformungsmechanismen bei Steinsalz (nach [8])	22
2.6	Spannung-Dehnungs-Diagramm; WS = Werkstoff	23
2.7	Zur Bestimmung der Gitterenergie werden die nächsten Abstände zu den Nachbarn bestimmt; b ist hier die halbe Gitterkonstante (nach [38])	26
2.8	Infinitesimales Volumenelement mit den Hauptspannungen σ_i	27
2.9	Punktdefekte (Kationen- und Anionenleerstellen) in einem NaCl-Gitter . .	29
2.10	Versetzungsarten mit b dem Burgersvektor und s der Versetzungslinie bei einer: a) Stufenversetzung b) Schraubenversetzung (nach [38])	30
2.11	Eine ebene Kleinwinkelkorngrenze, die man sich aus Stufenversetzungen aufgebaut vorstellen kann mit b der Gitterkonstante und θ dem Drehwinkel (nach [11])	31
2.12	Schematische Kriechkurven mit charakteristischen Bereichen	33
2.13	Verformungsmechanismenkarte für Steinsalz, die Deviatorspannung $ \sigma_1 - \sigma_3 $ drückt die größte Schubspannung bei triaxialer Last aus.	36
3.1	Die Konzentrationsüberhöhung einer NaCl-Lösung in Kontakt mit NaCl-Partikeln mit dem Radius r (bei 298 K, $\gamma_{sl}[100]$)	48
3.2	Die Korngrößenverteilung bei Kristallisation während a) einer stetigen und b) einer unstetigen Kornvergrößerung [35]	49
3.3	Mechanismus der Auflösung und Ausfällung von NaCl über einen übersättigten Zustand der anwesenden Salzlösung. Das betrachtete System unterliegt einer axialen Druckbelastung.	50

3.4	Konzentrationsverläufe bei der Kristallisation	53
3.5	Experiment von Tada et al.[48]. Die Quarzschneide besitzt einen Durchmesser bei a von 0,26 mm. An der Fläche b wurde der Ort der höchsten Auflösung identifiziert ($11 \mu\text{m d}^{-1}$), die Auflösungsrate an der Fläche c betrug $3 \mu\text{m d}^{-1}$	56
3.6	Es entsteht eine radiale Spannungsverteilung im Kristall und Versetzungen werden sich u.a. an der Oberfläche auf einem Umfang um den ausgezeichneten Spannungspunkt aufstauen.	56
4.1	Zusammenführung der thermodynamischen und mechanischen Entwicklung zum Gesamtverhalten des NaCl-Systems.	61
5.1	Idealisierte Porenstruktur eines porösen Stoffes	62
5.2	Porositätsarten: (Gesamte Porosität) - (Geschlossene Porosität) = Zugängliche Porosität; (Zugängliche Porosität) - (Sackporosität) = Transportporosität	63
5.3	Schematische Darstellung a) einer „Tintenfass-Pore“ und b) des Kapillarbündel-Modells	68
6.1	Skizze zum axial durchströmten Modellsalz Kern in vertikaler Lage	74
6.2	Auftragung der Permeabilität gegen die Porosität verschiedener Schüttungen. Das Permeabilitäts-Porositäts-Verhalten eines Mediums kann sich durch Veränderung der Porenstruktur auf der Geradenschar abwärts bewegen.	78
6.3	Die Permeabilitäten erniedrigen sich infolge der Verringerung des Anteil der Transportporosität an der Gesamtporosität. γ wurde kontinuierlich variiert. Der Verlauf kann durch eine Potenzfunktion beschrieben werden (s.u.).	78
6.4	Auftragung der Permeabilität gegen die Porositätszahl verschiedener Schüttungen. Das Permeabilitäts-Porositäts-Verhalten eines Mediums kann sich durch Veränderung der Porenstruktur auf der Geradenschar abwärts bewegen.	81
6.5	Die Permeabilitäten erniedrigen sich infolge der Verringerung des Anteil der Transportporosität an der Gesamtporosität, γ wurde kontinuierlich variiert. Der Verlauf kann durch eine Potenzfunktion beschrieben werden.	81
6.6	Schematische Verläufe der Tortuositätsfunktion (links) und prinzipiell mögliche Verläufe der Schließungsfunktion γ (rechts).	84
7.1	Korngrößenverteilung (Summenkurve) der verwendeten Asse-Salze	89
7.2	Kornmasseverteilung der Asse-Salze (A4-Salz und A9-Salz)	90
7.3	Verteilung der Kornanzahl der Asse-Salze	91
7.4	Einfluss kleiner Partikel auf die Gesamtwegsamkeit	91

7.5	Dynamische Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur	96
8.1	Autoklav mit Salzprobe [3]	102
8.2	Skizze zum konstruktiven Aufbau des Blasenspeichers (Hydac SB 330) . . .	104
8.3	Skizze zum konstruktiven Aufbau des Membranmetallbalg	106
8.4	Schematischer Aufbau der Porositätsmessanlage	109
8.5	Schematischer Aufbau des Versuchsaufbaues zur Permeabilitätsmessung mit NaCl-Lösung (Temperaturbereich bis 90°C)	114
8.6	RI-Fließbild des Versuchsaufbaues zur Permeabilitätsmessung mit NaCl-Lösung bei 130°C	116
9.1	Systematik der Untersuchungen prae- und postexperimenteller Proben . .	119
9.2	Porenstrukturnegativ einer praeexperimentellen Probe. Stark verzweigtes Porennetzwerk (Maßstab 5:1).	121
9.3	Porenstrukturnegativ einer postexperimentellen Probe (A9/4b). Bereiche mit stark verzweigtem Porennetzwerk (Maßstab 2:1).	121
9.4	Gesamte und zugängliche Porosität vor dem Durchströmen mit Salzlauge [6]	123
9.5	Gesamte und zugängliche Porosität nach dem Durchströmen mit Stickstoff [6, 4]	124
9.6	Gesamte und zugängliche Porosität nach dem Durchströmen mit Salzlauge [6]	124
9.7	Feinkornanteil zwischen Grenzflächen großer Körner in einer praeexp. Probe [49]	125
9.8	links: Postexperimentelle Probe eingebettet in Woodschem Metall, Ausbildung relativ großer Kanäle, die durch definierte Korngrenzen gebildet werden; rechts: Der interkristalline Porenraum besteht aus breiten Kanälen, die senkrecht zur Bildebene verlaufen [49].	126
9.9	Tiefenfokussierte Aufnahme des interkristallinen Porenraumes, Inselbildung	127
9.10	Fluidtransport durch Zwickel an den Korngrenzen von Salzkristalliten [49]	127
9.11	Interkristalline Wegsamkeiten (Poren und Spalten) in der rekristallisierten Probe	128
9.12	Links: Gefügestruktur einer postexperimenteller Probe (A9/4b); rechts: Grenzflächenstruktur eines Kristallits.	128
9.13	Entwicklung von hydraulischem Porendurchmesser und Rohdichte von prae- und postexperimentellen Proben. Fehlerbalken kennzeichnen die Standardabweichung $\pm \sigma$	134

9.14	Entwicklung von spezifischer Oberfläche und Rohdichte von prae- und postexperimentellen Proben. Fehlerbalken kennzeichnen die Standardabweichung $\pm \sigma$	135
9.15	Hg-Porosimetrie: Intrusionsverlauf praeexperimenteller Proben	138
9.16	Hg-Porosimetrie: Intrusionsverlauf praeexperimenteller Proben	139
9.17	Hg-Porosimetrie: Intrusionsverlauf prae- und postexperimentelle Probe A4/4 140	
9.18	Hg-Porosimetrie: Porenverteilung postexperimenteller Proben	141
9.19	Hg-Porosimetrie: Vergleich der Porenverteilung prae- und postexperimenteller Proben, die postexperimentelle Probe besitzt eine um zwei Dekaden niedrigere Permeabilität als die praeexperimentelle Probe	142
9.20	Porenhalsverteilung einer postexperimentellen A4-Salzprobe	142
9.21	Bruchbild der praeexp. Probe A9/1b, in Woodschem Metall eingebettet, Ausbildung intrakristalliner Dehnungsrisse durch Verformungen in der Kornmatrix	143
9.22	Re- und umkristallisierte Kornmatrix der postexperimentellen Probe A9/4b	145
9.23	Salzgrus-Probe (A4/4). Bereiche starker Auflösungserscheinungen	145
9.24	Normierte Kornzahl über äquivalentem Kugeldurchmesser [49]	146
9.25	Qualitative Porenmodelle der Salzkerne von a) praeexperimentellen und b) postexperimentellem Steinsalz	147
9.26	Umströmung von Partikeln	147
10.1	Zeitliche Entwicklung der Gesamtdichten bei verschiedenen Temperaturen unter dem konstanten isostatischen Überlagerungsdruck von 2,0 MPa unter Durchströmung mit Salzlauge	150
10.2	Volumenkompression von Salzkernen bei verschiedenen Temperaturen unter konstantem isostatischen Überlagerungsdruck von 2,0 MPa (allseitig) unter Durchströmung mit Salzlauge; der relative Fehler der Volumenkompression beträgt $\approx \pm 0,3\%$ (Kap. 8.4.4).	152
10.3	Zeitliche Entwicklung der Kriechrate der untersuchten Proben bei einem isostatischen Überlagerungsdruck von 2,0 MPa.	153
10.4	Zeitliche Entwicklung der Kriechraten ausgewählter Proben bei 90°C und 130°C bei einem isostatischen Überlagerungsdruck von 2,0 MPa	154
11.1	Zeitliche Porositäts- und Permeabilitätsänderung der Probe A9/3 beim Durchströmen mit inertem Isooktan bei 90°C.	159
11.2	Zeitliche Permeabilitätsänderung und Verlauf der relativen Volumenverformung der Probe A4/4 beim Durchströmen mit NaCl-Lauge bei 90°C.	162

11.3 Zeitliche Porositäts- und Permeabilitätsänderung der Probe A9/5a beim Durchströmen mit NaCl-Lauge bei 130°C.	162
11.4 Zeitliche Porositäts- und Permeabilitätsänderung der Probe A9/5 beim Durchströmen mit Q-Lauge bei 90°C.	163
11.5 Zeitabhängige Permeabilität der mit NaCl-Lauge durchströmten Salzproben unter einem Überlagerungsdruck von 2,0 MPa bei verschiedenen Temperaturen, 1. Druckstufe von Mehrstufenversuchen	165
11.6 Zeitliche Permeabilitätsabnahme der Salzproben bei 130°C unter Durchströmung mit NaCl-Lauge bei 2,0 MPa Überlagerungsdruck. Die regressierten Ausgleichsgeraden wurden für die Messwerte mit $t > 200$ h bestimmt	166
11.7 Zeitabhängige Permeabilität bei der Durchströmung mit Salzlauge bei 40°C aus [3]. A9/h15c ist eine bei 150°C heissgepresste Salzprobe, A9/f16a ist bei Raumtemperatur (RT) vorkompaktiert worden, beide Proben wurden aus Salzgrus der Teufe 900 m hergestellt. Die Probe Kg/f5d ist ein Modellsalzkörper aus reinem NaCl (bei RT gepresst); BK2 ist ein Bohrkern, der aus dem Bergwerk ASSE aus 750 m stammt. Die ersten drei Proben besitzen fast gleich Ausgangsporositäten.	168
11.8 Zeitabhängige Permeabilität um die zweite (bei t_2 und $p_{\bar{U}} = 4,0$ MPa) und dritte (bei t_3 und $p_{\bar{U}} = 10,0$ MPa) Druckstufe ergänzt. Die Permeabilitätsverläufe treffen sich bei ungefähr 1000 h.	169
11.9 Zeitliche Permeabilitätsabnahme der A4-Salzproben bei 90°C/130°C unter Durchströmung mit NaCl-Lauge bei 1,0 (nur A4/4 und A4/4a) und 2,0 MPa Überlagerungsdruck	170
11.10 Zeitliche Permeabilitätsabnahme der A4-Salzproben. Die regressierten Ausgleichsgeraden wurden für die Messwerte mit $t > 100$ h bestimmt.	171
12.1 Permeabilität-Gesamtporosität-Korrelation von A9-Salzproben bei verschiedenen Temperaturen. Als Referenzmessungen dienen Stickstoff-Messungen der absoluten Permeabilität der Ausgangsprobenkerne. Es werden qualitative Verläufe von Geraden eingezeichnet, um das prinzipielle Verhalten der Relationen zu verdeutlichen.	174
12.2 Permeabilitäts-Porositäts-Korrelation von A9-Salzproben mit regressierten Geraden	175
12.3 m-log(A)-Korrelationsraum für Permeabilitäts-Porositäts-Beziehungen von A9-Salzproben (s.u. für Beschreibung der roten Geraden)	177
12.4 Schematische Darstellung zum Ablauf der Bestimmung der Schließungsfunktion	180
12.5 Die Entwicklung der Schließungsfaktoren γ in Abhängigkeit der Gesamtporosität.	181

12.6	Maximal mögliche variablen Wertebereiche der Schließungsfunktion γ . Der Wertebereich hängt von der Wahl des Tortuositäts-exponenten c ab.	181
12.7	Transformation von PP-Beziehungen in das $m\text{-log}(A)$ -Diagramm. Graue Bereiche kennzeichnen den möglichen Wertebereich. PP-Relationen (blaue Geraden) werden als Punkte im $m\text{-log}(A)$ -Diagramm (blaue Punkte) abgebildet.	184
12.8	Mögliche PP-Korrelationsgebiete. Mit der Zunahme der Porosität bzw. des Probenvolumens geht immer ein dilatatorischer Zustand einher	185
12.9	Permeabilitäts-Porositäts-Korrelationen von A9 und A4-Proben (Messwerte im roten Bereich)	187
A.1	RRSB-Körnungsnetz von A4-Salzgrus. Der kennzeichnende Durchmesser beträgt $d \approx 3,6\text{ mm}$, die Gleichmäßigkeitszahl $n = 1,45$	207
A.2	RRSB-Körnungsnetz von A9-Salzgrus. Der kennzeichnende Durchmesser beträgt $d \approx 3,0\text{ mm}$, die Gleichmäßigkeitszahl $n = 1,55$	208

Tabellenverzeichnis

7.1	Mineralogische Analyse der Salzphasen (in Massen-%)	87
7.2	Chemische Elementanalyse (Angaben in Massen-%)	87
7.3	Dichteanalysen der Salzarten	87
7.4	Zusammensetzung Q-Lauge nach [80]	94
7.5	Dichtemessungen der Strömungsfluide	95
8.1	Korrosionsexperimente und Abtragungsraten	100
8.2	Untersuchte Kautschukarten	105
9.1	Eigenschaftstabelle der Hg-porosimetrisch untersuchten Salzgrusproben . .	131
9.2	Hg-porosimetrische Messwerte praeexperimenteller A9-Salzgrus-Proben . .	132
9.3	Hg-porosimetrische Messwerte postexperimenteller A9-Salzgrus-Proben . .	132
9.4	Hg-porosimetrische Messwerte einer postexperimentellen A4-Salzgrus-Probe	132
9.5	Errechnete Widerstandsfaktoren	137
11.1	Zusammenstellung der untersuchten A4-Proben	158
11.2	Zusammenstellung der untersuchten A9-Proben	158
11.3	Auswertung des Permeabilitätsverhalten der 1. Druckhaltestufe bei 2,0MPa, bei Probe A9/3b wurde der Eintrittsdruck nach 700 h erhöht. Für eini- ge Proben wurden vor dem Laugenversuch Stickstoffpermeabilitäten k_{abs,N_2} bestimmt	167
11.4	Auswertung des Permeabilitätsverhalten von A4-Salzproben bei Durchströ- mung mit Salzlauge	171
12.1	Referenzwerte für m und $\log(A)$ von Salzgrus	176
12.2	Berechnete Schließungsexponenten d_2 und praeexponentiellen Koeffizienten a_2 , die Porositäten sind praeexperimenteller Werte. (*Experimentelle Werte von Conen [5]).	179

12.3	Relative Fehler des Schließungsfaktors γ	183
A.1	Porositäten praeexperimenteller Proben und Proben nach dem Durchströmen mit Salzlösung	209
A.2	Porositäten praeexperimenteller Proben und Proben nach dem Durchströmen mit Stickstoff	210
A.3	Zeitliche Kriechverläufe, Teil 1	211
A.4	Zeitliche Kriechverläufe, Teil 2	212
A.5	Zeitliche Kriechverläufe, Teil 3 (1).	213
A.6	Zeitliche Kriechverläufe, Teil 3 (2)	214
A.7	Fitparameter der Funktion der Volumenverzerrung	214
A.8	Permeabilitäts-Porositätskorrelationen, Teil 1	215
A.9	Permeabilitäts-Porositätskorrelationen, Teil 2	216
A.10	Permeabilitäts-Porositätskorrelationen, Teil 3	217

Anhang A

Messwerte

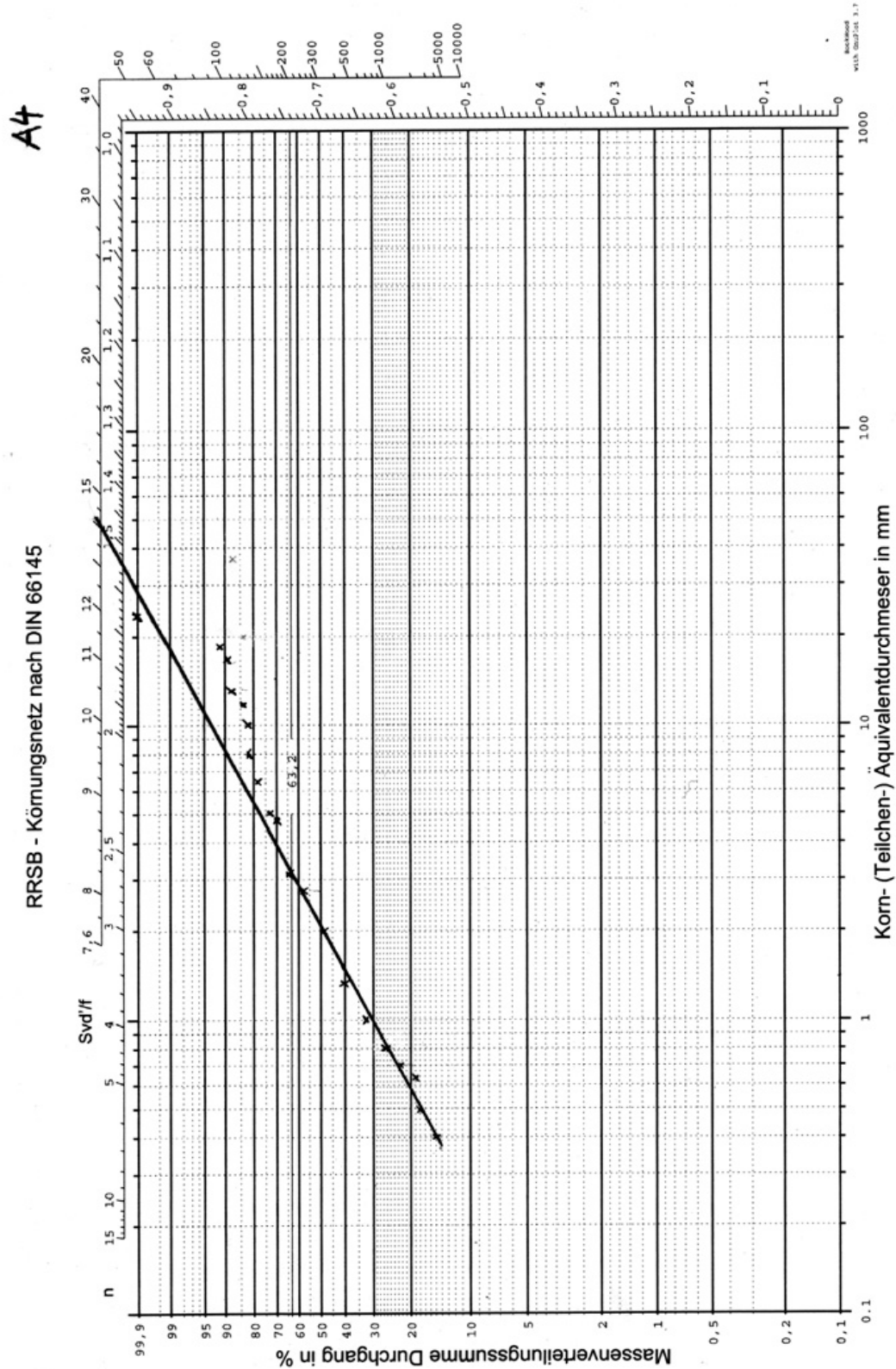


Abb. A.1: RRSB-Körnungsnetz von A4-Salzgrus. Der kennzeichnende Durchmesser beträgt $d \approx 3,6 \text{ mm}$, die Gleichmäßigkeitszahl $n = 1,45$.

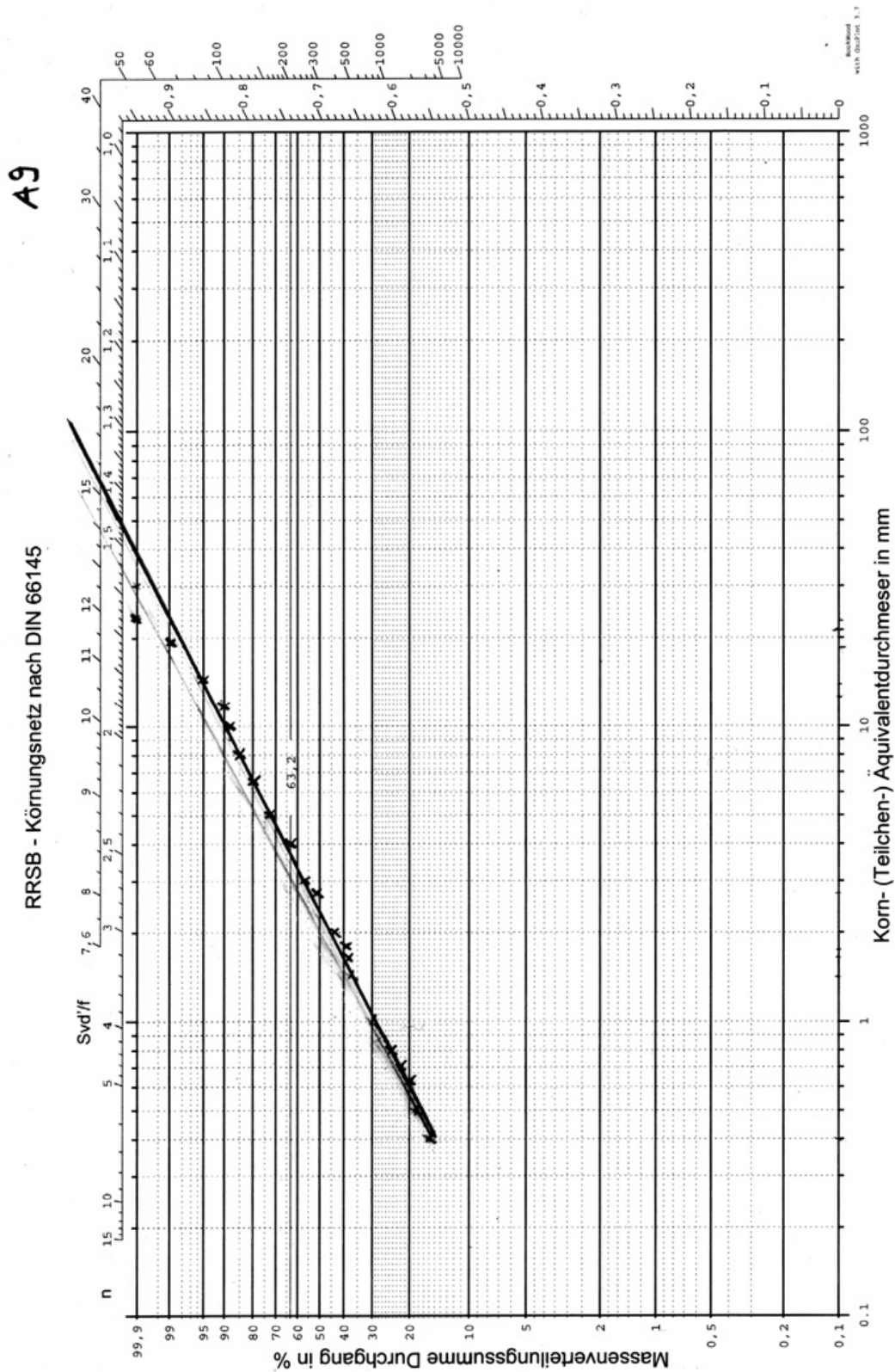


Abb. A.2: RRSB-Körnungsnetz von A9-Salzgrus. Der kennzeichnende Durchmesser beträgt $d \approx 3,0 \text{ mm}$, die Gleichmäßigkeitszahl $n = 1,55$.

Praexp. Probe	Zug. Poro. ϵ_p	Ges. Poro. $\epsilon_{p,0}$	Postexp. Probe	Zug. Poro. ϵ_p	Ges. Poro. $\epsilon_{p,0}$
A9/1b	7,03	7,74	A9/4	1,43	3,37
A9/2b	5,55	6,12	A9/h15c	0,51	2,68
A9/2a	5,70	6,05	A9/5a	0,71	2,13
A9/3a	4,20	4,73	A9/3b	1,30	2,06
A9/3b	4,32	4,73	A9/f16	0,21	1,62
A9/3	4,41	4,72	A9/4b	1,12	1,43
A9/4	3,50	3,96	A9/f16a	0,26	1,08
A9/h15b	3,74	3,94	A9/8	0,26	0,95
A9/h15a	3,43	3,78	Kgf5d	2,19	3,87
A9/4a	3,58	3,72	Kgh4	1,28	3,09
A9/4b	3,39	3,69	Kgf5	0,39	2,80
A9/h15c	3,18	3,64	Kgf1c	0,18	2,37
A9/h15	2,97	3,14	Kgf2b	0,29	2,12
A9/ 5a	2,60	2,79	Kgf1a	0,31	2,11
A9/ 6	2,13	2,54	Kgh1b	0,29	1,97
A9/6a	2,07	2,32	Kgh1a	0,27	1,95
A9/6b	1,81	1,96	Kgf3a	0,24	0,79
A9/7	1,38	1,78			
A9/8	1,06	1,59			
A9/9	0,90	1,19			

Tab. A.1: Porositäten praeexperimenteller Proben und Proben nach dem Durchströmen mit Salzlösung

Praexp. Probe	Ges. Poro. $\epsilon_{p,0}$	Postexp. Ges. Poro. $\epsilon_{p,0}$	Zug. Poro. ϵ_p
A8h-I25a	1,69	1,59	0,97
A8f-I36a	1,23	1,23	0,91
A8f-I42	1,45	1,21	1,02
A8f-I42a	1,46	1,11	1,02
A8f-I36	1,21	1,1	0,9
A8f-I10c	1,66	0,97	0,45
A8f-I10b	1,4	0,71	0,44
A8f-I11a	1,17	0,28	0,23
A4f-I44	1,62	1,43	1,4
A4f-I40	1,37	1,17	0,71
A4f-I45	1,24	1,14	1,12
A4f-I2c	1,41	0,82	0,36
A4h-I29a	0,8	0,79	0,68
A4h-I27a	0,74	0,74	0,5
A4f-I2b	1,47	0,58	0,27
A4f-I4b	1,25	0,56	0,23
A4f-I4c	1,18	0,48	0,24
A4f-I3	1,54	0,34	0,18
A4f-I3a	1,68	0,34	0,17
A4f-I3b	1,35	0,28	0,2

Tab. A.2: Porositäten praexperimenteller Proben und Proben nach dem Durchströmen mit Stickstoff

A9/3 Zeit [h]	$\frac{\Delta V}{V_0}$	A9/2b Zeit [h]	$\frac{\Delta V}{V_0}$	A9/4 Zeit [h]	$\frac{\Delta V}{V_0}$	A9/5a Zeit [h]	$\frac{\Delta V}{V_0}$
0,0	0,00E+00	0,0	0,00E+00	0,0	0,00E+00	0,0	0,00E+00
0,5	1,62E-04	0,5	2,27E-03	6,0	2,62E-03	1,0	7,07E-04
2,0	7,28E-04	1,0	3,40E-03	8,0	2,79E-03	2,0	1,06E-03
4,0	8,09E-04	1,6	4,37E-03	25,0	4,75E-03	5,0	1,76E-03
21,0	9,71E-04	2,0	5,50E-03	79,0	7,04E-03	6,5	2,11E-03
49,0	1,05E-03	3,0	6,64E-03	97,0	7,78E-03	8,0	2,37E-03
143,0	1,13E-03	4,0	7,28E-03	121,0	7,95E-03	24,0	4,08E-03
167,0	1,13E-03	4,5	7,49E-03	147,0	8,52E-03	29,0	4,32E-03
191,0	1,13E-03	6,1	7,88E-03	169,0	8,93E-03	48,0	5,40E-03
215,0	1,13E-03	6,9	8,58E-03	193,0	9,34E-03	54,0	5,55E-03
239,0	1,13E-03	22,8	1,17E-02	265,0	1,07E-02	78,0	6,25E-03
263,0	1,13E-03	27,2	1,21E-02	289,0	1,07E-02	95,0	6,89E-03
287,0	1,13E-03	30,8	1,23E-02	317,0	1,10E-02	168,0	8,63E-03
311,0	1,13E-03	46,5	1,41E-02	337,0	1,13E-02	191,0	8,98E-03
335,0	1,13E-03	48,0	1,42E-02	345,5	1,15E-02	215,0	9,32E-03
359,0	1,13E-03	54,5	1,46E-02	361,0	1,19E-02	242,0	9,65E-03
383,0	1,13E-03	70,8	1,59E-02	432,5	1,31E-02	268,0	9,90E-03
407,0	1,13E-03	100,0	1,67E-02	457,0	1,34E-02	295,0	1,01E-02
431,0	1,13E-03	142,0	1,75E-02	481,0	1,36E-02	336,0	1,08E-02
455,0	1,13E-03	167,0	1,80E-02	504,0	1,39E-02	360,0	1,10E-02
		191,0	1,85E-02	529,0	1,43E-02	384,0	1,13E-02
		214,0	1,89E-02			407,0	1,14E-02
		238,0	1,93E-02			431,0	1,17E-02
		310,0	2,04E-02			503,0	1,20E-02
		359,0	2,08E-02			527,0	1,22E-02
		383,0	2,14E-02			552,0	1,22E-02
		487,0	2,21E-02			600,0	1,24E-02
		503,0	2,25E-02			628,0	1,25E-02
		527,0	2,28E-02			671,5	1,27E-02
		551,0	2,29E-02			699,0	1,28E-02
		575,0	2,31E-02			719,0	1,29E-02
		647,0	2,36E-02			743,0	1,30E-02
		695,0	2,38E-02			767,0	1,30E-02

Tab. A.3: Zeitliche Kriechverläufe, Teil 1

A9/f16 Zeit [h]	$\frac{\Delta V}{V_0}$	A9/f16a Zeit [h]	$\frac{\Delta V}{V_0}$	A9/5a Zeit [h]	$\frac{\Delta V}{V_0}$	A9/5b Zeit [h]	$\frac{\Delta V}{V_0}$
0,0	0,00E+00	0,0	0,00E+00	0,0	0,00E+00	0,0	0,00E+00
3,4	1,65E-03	1,4	4,90E-04	1,0	6,00E-04	0,3	2,91E-04
25,3	3,80E-03	1,9	6,53E-04	2,0	1,00E-03	0,5	4,86E-04
27,2	4,30E-03	3,6	1,31E-03	5,0	1,60E-03	4,3	8,09E-04
47,9	5,46E-03	25,2	3,59E-03	6,5	1,90E-03	6,0	9,71E-04
74,8	7,44E-03	27,1	4,41E-03	8,0	2,20E-03	23,5	1,78E-03
148,1	1,01E-02	47,8	5,47E-03	24,0	3,70E-03	29,5	1,94E-03
168,8	1,03E-02	74,7	7,35E-03	29,0	4,00E-03	46,5	2,10E-03
193,7	1,09E-02	74,7	7,35E-03	48,0	5,00E-03	48,6	2,20E-03
217,2	1,21E-02	144,6	1,01E-02	54,0	5,10E-03	51,0	2,27E-03
240,8	1,36E-02	169,1	1,06E-02	78,0	5,80E-03	74,0	2,83E-03
314,8	1,59E-02	193,8	1,16E-02	95,0	6,40E-03	99,0	3,32E-03
336,4	1,59E-02	217,1	1,29E-02	168,0	8,00E-03	104,0	3,40E-03
360,8	1,59E-02	240,9	1,44E-02	191,0	8,30E-03	148,8	4,13E-03
384,5	1,69E-02	314,8	1,62E-02	215,0	8,70E-03	166,5	4,47E-03
407,3	1,74E-02	336,6	1,62E-02	242,0	9,00E-03	172,0	4,53E-03
481,6	1,93E-02	362,4	1,67E-02	268,0	9,30E-03	175,4	4,60E-03
504,9	2,00E-02	362,5	1,67E-02	295,0	9,50E-03	191,0	4,86E-03
530,0	2,03E-02	362,5	1,67E-02	336,0	1,01E-02	214,0	5,15E-03
553,2	2,12E-02	362,8	1,67E-02	360,0	1,04E-02	221,5	5,18E-03
555,3	2,12E-02	363,3	1,67E-02	384,0	1,06E-02	238,7	5,50E-03
578,1	2,12E-02	365,0	1,67E-02	407,0	1,08E-02	241,8	5,58E-03
653,0	2,23E-02	365,3	1,67E-02	431,0	1,10E-02	266,2	5,78E-03
		366,1	1,70E-02	503,0	1,14E-02	272,0	5,86E-03
		384,4	1,71E-02	527,0	1,15E-02	289,0	6,18E-03
		385,1	1,71E-02	552,0	1,16E-02	336,0	6,64E-03
		388,4	1,71E-02	600,0	1,18E-02	341,5	6,73E-03
		388,9	1,71E-02	628,0	1,19E-02	359,2	6,91E-03
		407,4	1,73E-02	671,5	1,22E-02	383,0	7,28E-03
		481,5	1,93E-02	699,0	1,23E-02	407,0	7,61E-03
		504,9	1,99E-02	719,0	1,24E-02	430,5	7,90E-03
		529,9	2,03E-02	743,0	1,25E-02	504,0	8,74E-03
		553,1	2,09E-02	767,0	1,25E-02	527,0	9,03E-03
		577,7	2,09E-02	819,0	1,27E-02	574,8	9,42E-03
						598,8	9,71E-03
						670,9	1,04E-02

Tab. A.4: Zeitliche Kriechverläufe, Teil 2

A9/3b Zeit [h]	$\frac{\Delta V}{V_0}$	A9/4b Zeit [h]	$\frac{\Delta V}{V_0}$	A9/3b Zeit [h]	$\frac{\Delta V}{V_0}$
0,0	0,00E+00	0,2	5,66E-04	0,0	0,00E+00
0,6	1,00E-03	0,6	8,90E-04	0,6	1,00E-03
0,9	1,50E-03	2,7	1,54E-03	0,9	1,50E-03
1,5	1,70E-03	3,9	1,78E-03	1,5	1,70E-03
5,5	2,70E-03	4,4	1,94E-03	5,5	2,70E-03
6,5	3,00E-03	5,2	2,10E-03	6,5	3,00E-03
7,7	3,20E-03	5,6	2,18E-03	7,7	3,20E-03
25,5	6,20E-03	6,7	2,43E-03	25,5	6,20E-03
28,5	6,40E-03	22,4	4,29E-03	28,5	6,40E-03
30,5	6,60E-03	24,9	4,45E-03	30,5	6,60E-03
47,5	8,20E-03	26,2	4,53E-03	47,5	8,20E-03
52,5	8,50E-03	27,9	4,69E-03	52,5	8,50E-03
56,5	8,90E-03	30,6	4,86E-03	56,5	8,90E-03
70,5	9,80E-03	94,4	7,53E-03	70,5	9,80E-03
74,2	1,00E-02	96,4	7,61E-03	74,2	1,00E-02
78,5	1,02E-02	99,4	7,61E-03	78,5	1,02E-02
95,0	1,11E-02	118,9	8,09E-03	95,0	1,11E-02
98,0	1,12E-02	123,4	8,17E-03	98,0	1,12E-02
102,5	1,15E-02	142,4	8,50E-03	102,5	1,15E-02
146,5	1,30E-02	149,4	8,98E-03	146,5	1,30E-02
167,0	1,36E-02	156,7	9,06E-03	167,0	1,36E-02
171,5	1,37E-02	171,4	9,51E-03	171,5	1,37E-02
175,0	1,38E-02	175,2	9,51E-03	175,0	1,38E-02
191,5	1,42E-02	227,7	1,07E-02	191,5	1,42E-02
198,5	1,43E-02	243,2	1,09E-02	198,5	1,43E-02
215,5	1,48E-02	245,2	1,10E-02	215,5	1,48E-02
223,5	1,49E-02	298,8	1,16E-02	223,5	1,49E-02
237,0	1,53E-02	316,3	1,19E-02	237,0	1,53E-02
244,5	1,54E-02	324,8	1,20E-02	244,5	1,54E-02
268,5	1,59E-02	340,1	1,20E-02	268,5	1,59E-02
289,5	1,63E-02	343,8	1,22E-02	289,5	1,63E-02
296,5	1,65E-02	395,8	1,26E-02	296,5	1,65E-02
315,5	1,67E-02	412,8	1,28E-02	315,5	1,67E-02
335,5	1,71E-02	416,8	1,29E-02	335,5	1,71E-02
342,5	1,72E-02	419,3	1,30E-02	342,5	1,72E-02

Tab. A.5: Zeitliche Kriechverläufe, Teil 3 (1).

A9/3b Zeit [h]	$\frac{\Delta V}{V_0}$	A9/4b Zeit [h]	$\frac{\Delta V}{V_0}$	A9/3b Zeit [h]	$\frac{\Delta V}{V_0}$
359,5	1,75E-02	436,8	1,29E-02	359,5	1,75E-02
383,5	1,78E-02	439,3	1,30E-02	383,5	1,78E-02
392,0	1,79E-02	443,8	1,31E-02	392,0	1,79E-02
406,5	1,81E-02	459,8	1,31E-02	406,5	1,81E-02
415,0	1,82E-02	461,3	1,32E-02	415,0	1,82E-02
430,5	1,84E-02			430,5	1,84E-02
438,5	1,86E-02			438,5	1,86E-02
506,5	1,94E-02			506,5	1,94E-02
550,5	1,99E-02			550,5	1,99E-02
582,5	2,01E-02			582,5	2,01E-02
671,5	2,10E-02			671,5	2,10E-02
695,5	2,12E-02			695,5	2,12E-02
718,5	2,15E-02			718,5	2,15E-02
743,0	2,16E-02			743,0	2,16E-02
766,5	2,19E-02			766,5	2,19E-02

Tab. A.6: Zeitliche Kriechverläufe, Teil 3 (2)

	A_1	A_2	A_3	k_1	R^2	χ^2
A9/2b	0,0169	9,86E-06	0	0,041	0,91	4,60E-06
A9/3	0,0012	0	0	0,06	0,63	3,90E-08
A9/4	0,0061	2,00E-05	0	0,065	0,99	6,00E-08
A9/4b	0,0081	1,00E-05	0	0,02	0,98	4,50E-07
A9/5a	0,012	1,20E-06	0	0,0065	0,96	7,20E-07
A9/5b	0,0025	1,00E-05	0	0,272	0,99	4,70E-08
A9/3b	0,0228	2,60E-06	0	0,0155	0,97	1,30E-06
A9/f16	0,0069	3,00E-05	0	0,0227	0,99	3,30E-07
A9/f16a	0,0118	2,00E-05	0	0,009	0,99	3,70E-07

Tab. A.7: Fitparameter der Funktion der Volumenverzerrung

A9/2b Porosität $\epsilon_{p,0}$	Perm. k	A9/3b Porosität $\epsilon_{p,0}$	Perm. k	A9/4 Porosität $\epsilon_{p,0}$	Perm. k	A9/4b Porosität $\epsilon_{p,0}$	(1. Teil) Perm. k
4,98	6,92E-16	2,928	8,38E-17	3,67	1,71E-15	2,18	1,52E-16
4,95	4,16E-16	2,846	5,18E-17	3,1	6,17E-16	2,17	1,10E-16
4,79	2,90E-17	2,791	5,86E-17	3,07	7,07E-16	2,17	1,65E-16
4,74	6,45E-17	2,773	4,35E-17	3,03	8,01E-16	2,15	1,33E-16
4,54	1,94E-17	2,641	1,72E-17	2,88	5,04E-16	2,11	1,56E-16
4,46	1,90E-17	2,627	1,16E-17	2,87	1,68E-16	2,10	1,28E-16
4,36	1,80E-17	2,489	1,36E-17	2,47	4,61E-16	2,08	1,31E-16
4,32	9,22E-18	2,474	1,46E-17	1,98	5,01E-17	2,08	8,37E-17
4,28	4,88E-18	2,453	1,52E-17	1,96	1,90E-17	2,08	1,17E-16
4,17	3,44E-18	2,398	2,59E-17	1,9	1,02E-17	2,07	8,06E-17
4,13	1,15E-17	2,388	2,03E-17	1,82	9,09E-18	2,06	8,24E-17
4,07	3,81E-18	2,375	1,95E-17	1,69	2,79E-18	2,06	1,05E-16
4,00	2,48E-18	2,352	1,92E-17	1,4	8,70E-19	2,05	9,85E-17
3,97	2,36E-18	2,338	1,84E-17	1,36	9,16E-19	1,95	4,60E-17
3,93	1,83E-18	2,324	1,49E-17			1,93	1,92E-17
3,93	1,36E-18	2,296	2,11E-17			1,93	1,73E-17
3,91	1,46E-18	2,287	1,82E-17			1,92	1,66E-17
3,85	5,37E-19	2,273	1,72E-17			1,91	2,74E-17
3,84	8,63E-19	2,252	1,71E-17			1,90	3,16E-17
3,71	5,08E-19	2,241	1,28E-17			1,90	2,91E-17
3,57	4,31E-19	2,211	1,19E-17			1,85	2,19E-17
3,41	3,12E-19	2,204	1,14E-17			1,84	1,47E-17
3,25	1,52E-19	2,190	1,09E-17			1,83	2,48E-17
3,17	2,40E-19	2,174	1,16E-17			1,82	1,87E-17
3,12	2,53E-19	2,164	1,22E-17			1,81	2,12E-17
3,10	3,18E-19	2,126	1,29E-17			1,80	1,37E-17
2,99	9,24E-20	2,103	1,14E-17			1,75	7,35E-18
2,96	2,17E-19	2,089	1,19E-17			1,63	8,99E-18
2,91	1,82E-19	2,074	1,22E-17			1,63	1,37E-18
2,89	2,65E-19	2,056	1,27E-17			1,62	1,43E-18
2,85	2,03E-19	2,024	1,20E-17			1,60	1,33E-18
2,82	1,59E-19	2,024	1,23E-17			1,60	1,26E-18
2,76	9,64E-20	2,005	9,94E-18			1,59	7,26E-19
2,73	1,50E-19	1,940	8,99E-18			1,59	4,44E-19
2,20	3,43E-20	1,857	6,78E-19			1,59	5,37E-19
2,09	1,08E-19					1,58	5,83E-19
1,91	5,24E-20					1,57	5,54E-19

Tab. A.8: Permeabilitäts-Porositätskorrelationen, Teil 1

A9/5a Porosität $\epsilon_{p,0}$	Perm. k	A9/f16 Porosität $\epsilon_{p,0}$	Perm. k	A9/f16a Porosität $\epsilon_{p,0}$	Perm. k	A9/4b Porosität $\epsilon_{p,0}$	(2. Teil) Perm. k
2,61	1,21E-16	5,04	4,93E-16	5,37	1,54E-14	1,56	4,51E-19
2,58	2,53E-16	4,99	5,23E-16	5,36	1,56E-14	1,55	5,70E-19
2,43	2,12E-17	4,88	3,14E-16	5,30	1,46E-14	1,55	5,63E-19
2,41	2,42E-17	4,69	1,39E-16	5,08	7,97E-15	1,54	5,16E-19
2,31	1,28E-17	4,42	7,85E-17	5,00	7,51E-15	1,51	5,01E-19
2,30	1,15E-17	4,36	5,16E-17	4,90	4,65E-15	1,51	4,62E-19
2,17	2,10E-18	3,87	2,60E-17	4,72	3,28E-15	1,51	4,01E-19
2,01	4,25E-18	3,87	3,38E-17	4,72	3,27E-15	1,50	3,63E-19
1,98	1,62E-18	3,54	6,20E-17	4,45	2,07E-15	1,50	5,64E-19
1,94	9,97E-19	3,47	2,84E-17	4,40	1,69E-15	1,48	2,46E-19
1,91	5,35E-19	3,44	2,50E-17	4,31	1,43E-15	1,48	2,15E-19
1,89	4,30E-19	3,35	9,36E-17	4,18	1,23E-15	1,47	1,45E-19
1,86	6,99E-19	3,35	6,90E-17	4,04	1,15E-15	1,46	2,12E-19
1,80	3,38E-19	3,35	2,87E-17	3,86	8,23E-16	1,45	1,51E-19
1,78		3,24	1,74E-17	3,86	7,32E-16	1,40	2,51E-19
1,74	3,00E-19	3,24	1,33E-17	3,81	9,17E-16	1,40	1,56E-19
1,71	6,33E-20	3,06	8,47E-18	3,81	8,81E-16	1,39	2,60E-19
1,66	9,99E-20	3,19	4,47E-18	3,81	8,63E-16	1,38	1,12E-19
1,63	1,05E-19	3,05	3,22E-18	3,81	8,62E-16	1,36	9,10E-20
1,62	9,61E-20	3,03	8,46E-18	3,81	8,73E-16	1,35	1,08E-19
1,59	9,38E-20	2,98	3,05E-18	3,81	1,03E-15	1,35	1,13E-19
1,58	3,50E-20	2,98	2,93E-18	3,81	1,04E-15	1,35	1,06E-19
1,57	8,84E-20	2,83	2,19E-18	3,79	1,05E-15	1,35	1,19E-19
1,57	4,99E-21	2,80	1,51E-18	3,77	1,10E-15	1,34	8,31E-20
1,56	4,76E-20	2,70	1,19E-18	3,77	1,08E-15	1,34	8,46E-20
1,54	5,05E-20	2,70	1,24E-18	3,77	9,91E-16	1,34	7,76E-20
1,54	3,50E-20	2,65	6,83E-19	3,77	9,77E-16	1,32	1,01E-19
1,52	3,31E-20	2,16	4,54E-19	3,75	9,51E-16	1,32	8,35E-20
1,53	3,14E-20	2,13	5,00E-19	3,56	5,88E-16	1,31	5,12E-20
1,51	7,67E-20	1,78	6,41E-19	3,50	3,15E-16	1,32	5,64E-20
1,51	5,41E-20	1,71	2,81E-19	3,46	2,62E-16	1,31	5,23E-20
		1,64	3,31E-19	3,40	2,54E-16	1,31	5,60E-20
		1,51	1,11E-19	3,40	2,02E-16	1,31	7,14E-20
		1,41	8,10E-20	3,32	1,96E-16	1,30	5,58E-20
		1,35	3,82E-19	3,25	2,92E-16	1,30	5,01E-20
		1,25	3,31E-20	3,25	2,74E-16	1,30	4,61E-20
		1,24	1,05E-19	3,25	2,42E-16	1,29	5,25E-20

Tab. A.9: Permeabilitäts-Porositätskorrelationen, Teil 2

A9/5a Porosität $\epsilon_{p,0}$	Perm. k	A9/f16 Porosität $\epsilon_{p,0}$	(2. Teil) Perm. k	A9/f16a Porosität $\epsilon_{p,0}$	(2. Teil) Perm. k	A9/4b Porosität $\epsilon_{p,0}$	(2. Teil) Perm. k
		1,20	8,23E-20	3,24	1,93E-16	1,29	4,45E-20
		1,20	6,58E-20	3,25	8,15E-17	1,30	4,54E-20
		1,17	5,77E-20	3,24	8,82E-17	1,27	4,30E-20
		1,08	1,46E-19				
		1,06	3,40E-20				
		1,01	9,85E-20				
		0,94	1,09E-19				
		0,94	2,61E-20				
		0,91	1,90E-20				
		0,88	1,23E-20				
		0,72	1,05E-20				
		0,70	8,12E-21				
		0,69	5,26E-21				

Tab. A.10: Permeabilitäts-Porositätskorrelationen, Teil 3